



Films multicouches à base de nanocristaux de cellulose : relation entre structure et propriétés mécaniques et/ou optiques

Clelia Martin

► To cite this version:

Clelia Martin. Films multicouches à base de nanocristaux de cellulose : relation entre structure et propriétés mécaniques et/ou optiques. Polymères. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAS021 . tel-01305933

HAL Id: tel-01305933

<https://theses.hal.science/tel-01305933>

Submitted on 22 Apr 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Sciences des polymères**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Clélia MARTIN

Thèse dirigée par **Laurent HEUX** et
codirigée par **Bruno JEAN**, **Robert BARKER** et **Erik WATKINS**

préparée au sein de l'**Institut Laue Langevin (ILL)** et du **Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales (CERMAV)**
dans l'**École Doctorale Chimie et Science du Vivant**

Films multicouches à base de nanocristaux de cellulose : relation entre structure et propriétés mécanique et/ou optique

Thèse soutenue publiquement le **29 septembre 2015**,
devant le jury composé de :

Monsieur Bernard CATHALA

Directeur de Recherche, Nantes, Rapporteur

Monsieur Laurent BILLON

Professeur, Pau, Rapporteur

Madame Emily CRANSTON

Assistant Professeur, Hamilton, Examineur

Monsieur Julien BRAS

Maître de Conférence, Grenoble, Examineur

Monsieur Laurent HEUX

Directeur de Recherche, Grenoble, Directeur de Thèse

Monsieur Bruno JEAN

Chargé de Recherche, Grenoble, Co-Directeur de Thèse

Monsieur Robert BARKER

ILL Scientist, Grenoble, Co-Directeur de Thèse



à Tchoum,

Si vous lisez les premières pages de mon manuscrit de thèse c'est que vous débordez d'une avidité mordante pour découvrir quel est le lien entre la structure et les propriétés macroscopiques de films multicouches à base de CNC. Cependant avant de découvrir ces travaux, il faut que vous sachiez que ceci est le résultat d'un travail collectif où certes j'étais forcément la plus active mais j'ai également été aidée et soutenue par de nombreuses personnes que je souhaiterais remercier.

Avant de débiter, je tiens à faire un léger prologue aux remerciements :

Dans tous les remerciements de thèse, on trouve une telle occurrence du mot remercier et ses dérivés que c'en est agaçant. Du coup, je me suis dit que j'allais tenter d'innover et améliorer cela. Malheureusement, s'il existe 19 synonymes du mot insulter, il n'existe que 4 synonymes du mot remercier. A croire que notre langue n'est pas trop faite pour les éloges. En plus, ces synonymes (louer, gratifier, faire des éloges, savoir gré) étant difficilement employables, je suis contrainte de faire comme tout le monde et d'user du mot remercier à outrance. Je m'en excuse d'avance...

Alors... Tout d'abord, j'aimerais adresser mes remerciements aux deux laboratoires partenaires de ce projet de recherche : l'Institut Laue Langevin et le Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales.

Je remercie les membres de mon jury de thèse, Bernard Cathala, Laurent Billon, Julien Bras, Emily Cranston d'avoir évalué mon travail et je remercie également Messieurs Laurent Michot et Fabrice Cousin d'avoir fait partie de mon comité de suivi de thèse.

Je tiens également à remercier grandement mes 4 encadrants : Laurent Heux, Bruno Jean, Erik Watkins et Rob Barker. Merci à vous quatre d'avoir toujours été présents au cours des trois années, de votre investissement, d'avoir partagé avec moi votre savoir scientifique et de m'avoir apporté votre aide et votre vision des choses. Merci pour les bons moments passés avec vous, pour les approvisionnements en légumes bio et en oranges, pour les nombreuses discussions scientifiques ou non et surtout pour avoir supporté mes côtés exotiques, dirons-nous !

Merci Christelle d'avoir fait pendant ton stage tout le boulot que je n'avais pas envie de faire...

Je souhaiterais remercier toutes les personnes qui ont collaboré à ce projet : Guillaume Costa et Guillaume Nonglaton pour les mesures de potentiel Zeta de surface, Frédéric Pignon pour les mesures d'alignement, Frédéric Dubreuil et Hugues Bonnet pour les mesures d'AFM, Jean-Luc Putaux pour les images de MET, Christine Lancelon-Pin pour son aide en microscopie optique, Pierre Sallier pour la confection du Robot et l'assistance technique, Marie France Métral pour son aide précieuse au Labo, Emily Cranston et toute son équipe pour son accueil à Mc Macster. Un grand merci à Henri Chanzy pour tous les conseils de rando, pour cette journée magnifique au Pic Blanc et les belles histoires sur la cellulose. Merci également pour la contribution à la bibliographie !

Je remercie toute l'équipe du LSS pour leur accueil et je m'excuse d'avoir souvent été l'ectoplasme du science building.

Merci à toute l'équipe Glycomat pour ces trois belles années, pour les repas de Noël et les barbeuc où d'ailleurs, il y avait toujours des végétaux... super !

Je tiens à remercier d'une façon plus générale toutes les personnes du CERMAV que j'ai pu rencontrer... Martine Broué pour notre deal de pomme melroses et Martine Morales pour nos instants ZEN.

Je dois forcément remercier toute la jeunesse du Labo, doctorants, post-doc et stagiaires pour les pintes et les teuf. Bon, quand il s'agit de picoler il y a du monde donc vous m'excuserez de faire un tir groupé : Firas, Matthieu, GG, Emilie, Antoine, Tamiris, Nori, Déborah, Agathe, Emilie, Pan, Aline, Axel,

Harisoa, Léa, Lauric, Yu, Eder, Samia, Antoine, Sébastien, Christelle, Agustin, Robin, Marlène, Felix, Vikas...et ceux qui m'en voudront de les avoir oubliés... Oups.

Un merci plus particulier à ceux du labo 33 qui ont dû survivre à mon bordel et mes légumes fermentés : Firas, Nori, Harisoa, Eder. Merci à vous 4 pour votre manque de sérieux... Peut-être que si on avait moins écouté de zic ou parlé et plus lu de publi, on aurait déjà le Nobel...mais ce qui est sûr c'est qu'on se serait moins marré donc ce n'est pas grave ; on s'en remettra !

Merci à la communauté indépendante du Rabot pour toutes ces soirées musicales, pour m'avoir montré qu'il existe une autre manière de vivre, et pour beaucoup d'autres choses. Un merci plus particulier à Neus et Myriam, mes deux fantastiques voisines. Mais également à toutes les personnes que j'ai rencontrées là-bas : Wagner forcément !!, Marie la bretonne, Sylvain, Léo, Carolina, Pamela, Anastasia, Sophie, Manon, Cédric... Un grand merci à Isabelle de l'accueil pour m'avoir tous les matins donné de la joie pour attaquer la journée.

Merci à mes parents pour leur soutien et leur amour, surtout Mamou pour l'assistance téléphonique en cas de crise névrotique. Merci à tous mes amis de l'INSA, MoMo, LuLuberlue, Karles, Sexile, Meuhrina, Reyes et la Touf pour simplement... être mes amis !

Merci à Jinkga, mon chat lumineux. Je crois que j'aurai pétié un câble pendant la rédaction si tu ne m'avais pas souvent ramené à la raison avec tes gros câlins.

Je tiens à adresser mes remerciements les plus sincères à mes deux fidèles destriers : vélo gris et vélo blanc. Je n'ai jamais autant apprécié nos sauvages chevauchées le long des routes de montagne...

Merci Monique d'avoir hébergé mes filles sans abris pendant trois ans... Désolée de ne pas avoir payé le loyer en pot de miel.

Le plus beau résultat au cours de ces trois années a été obtenu un dimanche matin sous la forme d'une grosse boule bourdonnante. Merci les zabeilles d'avoir été une merveilleuse source de réconfort pendant les moments délicats. Merci mon nénéphant d'avoir toujours été à mes côtés pour partager des instants parfois difficiles, souvent merveilleux [Jean 2000].

Voilà... j'ai fini et à présent ne vous arrêtez pas en si bon chemin, je n'ai quand même pas écrit tout ça pour que ça prenne la poussière sur les étagères de l'université ou du labo....

Liste des abréviations récurrentes

Composés utilisés

NCC	Nanocristaux de cellulose
NCCcot	Nanocristaux de cellulose provenant du coton
NCCtun	Nanocristaux de cellulose provenant du tunicier
CNF	Nanofibrilles de cellulose
GN	Nanoplaquettes de gibbsite
MTM	Nanoplaquettes de montmorillonite
OTS	Octadécyltrichlorosilane
PAH	Poly(allylaminehydrochloride)
PEI	Polyéthylèneimine
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PSS	Polystyrène sulfonate
XG	Xyloglucane
OXG	Xyloglucane oxydé

Technique de caractérisation

AFM	Microscopie à force atomique
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
NR	Réflectivité des neutrons
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SIEBIMM	Strain induced elastic buckling instability for mechanical measurement

Autres

SLD	Scattering length density
LbL	Layer-by-layer
PEM	Polyelectrolyte multilayers

Sommaire

Introduction générale	1
I. Chapitre 1 : Etude bibliographique	9
I.1. Des briques élémentaires biosourcées	9
I.1.1. La cellulose.....	9
I.1.2. Les nanocristaux de cellulose.....	13
I.1.3. Xyloglucane.....	19
I.2. Les films multicouches à base de nanocristaux de cellulose.....	22
I.2.1. La technique d'assemblage couche par couche	22
I.2.2. Les différents systèmes NCC/polymères de la littérature.....	24
I.2.3. Tendances générales.....	27
I.2.4. Influences des paramètres physicochimiques sur la structure interne du film	30
I.2.5. Détermination des propriétés mécaniques des films NCC/polymères.....	34
I.3. Vers une nouvelle génération de films multicouches hybrides à base de NCC	38
I.3.1. Films multicouches hybrides organiques/inorganiques nanocristaux/nanoplaquettes.....	38
I.3.2. Films à base de nanoplaquettes et polysaccharides	40
I.3.3. Une nanoparticule hexagonale cationique : la gibbsite	42
II. Chapitre II : Matériel, méthodes et techniques de caractérisation	49
II.1. Matériel et méthodes.....	49
II.1.1. Préparation des nanocristaux de cellulose de coton	49
II.1.2. Préparation des nanocristaux de cellulose de tunicier	50
II.1.3. Préparation des solutions de xyloglucane.....	50
II.1.4. Oxydation des xylocanes.....	51
II.1.5. Préparation des suspensions de gibbsite	52
II.1.6. Préparation des wafers de silicium	53
II.1.7. Préparation des substrats de PDMS.....	54
II.1.8. Hydrophobisation des wafers de silicium	54
II.1.9. Construction des films multicouches par trempage.....	55
II.1.10. Elaboration de films orientés	56
II.2. Techniques de caractérisation.....	58
II.2.1. Microscopies	58
II.2.2. Détermination de l'état de charge de surface	62
II.2.3. Détermination des propriétés mécaniques	67
II.2.4. Mesures d'angle de contact des films	69
II.2.5. Mesure de réflectivité des neutrons	69
III. Chapitre III : Etude structurale de films hybrides à base de nanocristaux de cellulose et de nanoplaquettes de gibbsite	89
III.1. Elaboration de films (GN/NCC).....	89
III.2. Modulation de l'architecture	92
III.2.1. Influence d'une étape de séchage intermédiaire.....	93
III.2.2. Influence de la force ionique de la suspension de NCC	94
III.2.1. Influence du temps de trempage	96
III.2.2. Influence du facteur de forme des NCC.....	98
III.3. Etude structurale par réflectivité des neutrons.....	100
III.3.1. Etude à l'interface solide/air	101
III.3.2. Etude à l'interface solide/liquide	106
III.4. Discussion sur la structure interne des films	107

III.4.1. Architecture interne des films (GN/NCC)	108
III.4.2. Architecture interne des films (GN/NCC _{tun}) – Influence du facteur de forme	117
III.5. Etude de gonflement des films (GN/NCC)	118
III.6. Elaboration de films autosupportés	122
III.7. Conclusion.....	123
IV. Chapitre IV : Films biomimétiques (NCC/XG)	127
IV.1. Etude des films (NCC/XG)	127
IV.1.1. Influence du facteur de forme	128
IV.1.2. Influence de l'oxydation des XG et sensibilité à l'humidité.....	130
IV.2. Etude d'un système ternaire (NCC/XG/NCC/GN)	136
IV.3. Conclusion.....	139
V. Chapitre V : Etude des propriétés mécaniques et optiques	145
V.1. Propriétés mécaniques des films (NCC/XG)	145
V.1.1. Détermination du module d'Young des films (NCC/XG)	145
V.1.2. Influence du taux d'oxydation des XG sur les propriétés mécaniques	147
V.1.3. Influence du facteur de forme sur le module d'Young de films (NCC/XG).....	148
V.2. Propriétés mécaniques des films (NCC/GN).....	150
V.2.1. Détermination du module d'Young des films (NCC/GN) _{n,l}	150
V.2.2. Influence du facteur de forme sur le module d'Young de (NCC/GN)	151
V.2.3. Propriétés mécaniques du système ternaire (NCC/XG/GN)	153
V.3. Etude des propriétés optiques de films (GN/NCC).....	154
V.4. Conclusion	157
VI. Chapitre VI : Films orientés à base de NCC.....	163
VI.1. Orientation des NCC sous cisaillement	163
VI.1.1. Tests préliminaires	164
VI.1.2. Orientation avec cellule d'écoulement	171
VI.2. Conclusion.....	178
Conclusion générale	183
Perspectives.....	189
Références bibliographiques.....	193
Annexes.....	209

Introduction générale

La prise de conscience de la diminution des énergies fossiles ainsi que l'ampleur de la pollution générée par les matières plastiques issues de la pétrochimie ont poussé les industriels et les chercheurs à imaginer de nouvelles solutions pour développer des matériaux plus respectueux de l'environnement. Par ailleurs, les structures naturelles abondent d'exemples de matériaux hiérarchiquement organisés présentant des propriétés spécifiques dont les performances vont parfois bien au-delà des matériaux synthétiques usuels, et ce pour un coût de fabrication modeste. Dans ce contexte, les nanocomposites biosourcés suscitent un intérêt croissant à la fois pour des raisons environnementales et économiques mais aussi en raison des nouvelles fonctionnalités que peuvent apporter leurs constituants. Ces matériaux doivent également être en mesure de remplacer les matériaux non biodégradables et issus de la pétrochimie, tout en conservant, voire en améliorant leurs propriétés physiques. Le développement de tels matériaux nanoarchitecturés requièrent l'utilisation de briques élémentaires provenant de ressources renouvelables et présentant d'excellentes propriétés mécaniques. Depuis plusieurs années, les polysaccharides apparaissent comme des biopolymères à fort potentiel. En effet, en plus de l'intérêt traditionnel des fibres et polymères naturels dans les industries alimentaires, textiles ou papetières, les nanoparticules de polysaccharides apparaissent aujourd'hui comme des briques élémentaires particulièrement attractives pour la conception de nanomatériaux à haute performance et à forte valeur ajoutée. Dans ce cadre, les nanocristaux de cellulose (NCC), obtenus par hydrolyse acide des microfibrilles de cellulose, sont des candidats particulièrement séduisants. Les NCC sont des nanoparticules cristallines en forme de bâtonnets (de 3 à 20 nm pour la section transversale et de 100 à 3 000 nm pour la longueur selon l'origine biologique) avec un facteur de forme élevé analogue à celui des nanotubes de carbone ou des argiles (Figure 1 a&b). Les NCC ont été déclarés non toxiques par le gouvernement du Canada et possèdent une faible densité, une surface spécifique de l'ordre de 150-300 m²/g et ont d'exceptionnelles propriétés mécaniques avec un module d'Young longitudinal de 150 GPa similaire à celui du Kevlar (Habibi *et al.* 2010, Holt *et al.* 2010, Peng *et al.* 2011). Par ailleurs, ces nanoparticules « vertes » sont capables de former des phases cristal liquide évoquant des structures naturelles dotées de fonction optiques ou mécaniques remarquables comme la robustesse du bois ou l'iridescence de certaines fruits ou feuilles (Figure 1c).

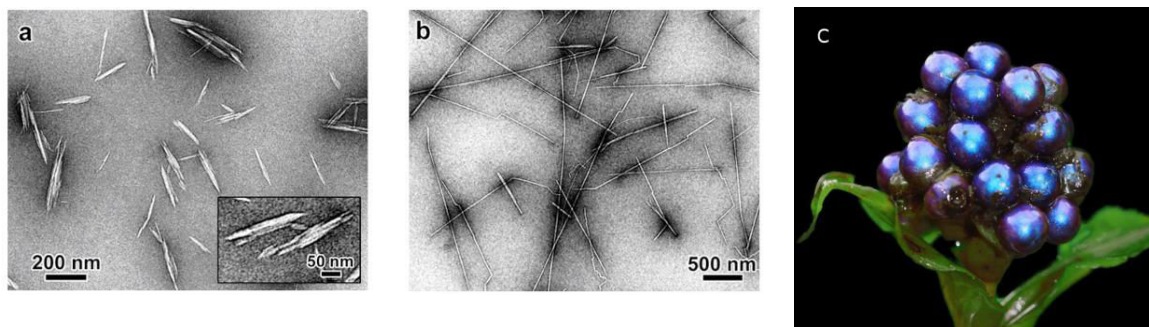


Figure 1 : Clichés de microscopie électronique en transmission de NCC colorés négativement obtenus par l'hydrolyse à l'acide sulfurique de fibres de coton (a) et tunicier (b). Couleurs structurales des fruits de la *pollia condensata* (c) (U.Steiner) .

Les excellentes propriétés physiques des NCC alliées à leur caractère abondant et renouvelable ouvrent de nombreuses perspectives dans divers domaines de recherche et plus particulièrement les matériaux nanostructurés. L'intérêt grandissant des scientifiques pour les NCC se fait parallèlement à des projets industriels à grande échelle visant à commercialiser les NCC. Depuis 2012, la société FPinnovations and Domtar (CelluForce Inc.) a créé une usine pilote capable de produire 1 tonne de NCC par jour. Différents champs d'applications des NCC ont déjà été envisagés : additifs pour l'alimentaire et les cosmétiques, emballages intelligents, membranes à porosité contrôlée, nanocomposites biocompatibles... Parmi les axes de recherche, un des objectifs est de développer des matériaux biosourcés à haute valeur ajoutée dont l'architecture interne serait contrôlée à l'échelle nanométrique. C'est dans cette thématique, que plusieurs équipes scientifiques en France et à l'international ont utilisé la technique de déposition couche par couche pour construire des films nanocomposites minces alternant NCC et polymères (Martin and Jean 2014). Des films multicouches (NCC/polymère) utilisant soit des polycations synthétiques (PAH, PEI) ou naturels (collagène, chitosan) soit des biopolymères neutres (xyloglucane) ont déjà vu le jour (Figure 2A). Tous les systèmes étudiés présentent des croissances linéaires où la densité en NCC et la distance entre couches peuvent être modulées sur une large gamme. Il est possible grâce à cette technique de créer des films présentant des couleurs structurales contrôlées ou des revêtements antiréflectifs (Podsiadlo *et al.* 2007). Par ailleurs, il a également été démontré que de tels films peuvent être utilisés comme détecteur de l'activité d'enzymes dégradant la biomasse qui entrent en jeu dans le processus de fabrication de bioéthanol (Cerclier *et al.* 2011). Les études menées jusqu'à ce jour ont mis en évidence l'importance du contrôle des interactions entre les constituants sur l'architecture interne des films. En effet, en jouant sur certains paramètres physico-chimiques comme la densité de charge des polymères ou des NCC, la force ionique des suspensions, la conformation des chaînes de polymères ou le facteur de forme des NCC il est possible de modifier la croissance des multicouches. Parmi les publications traitant des films multicouches (NCC/polymère), on trouve également des

tentatives d'élaborations de films orientés (Cranston and Gray 2006, Cranston and Gray 2006, Jean *et al.* 2008). La géométrie anisotrope des NCC permettrait la fabrication de composites anisotropes aux propriétés mécaniques ou optiques remarquables.

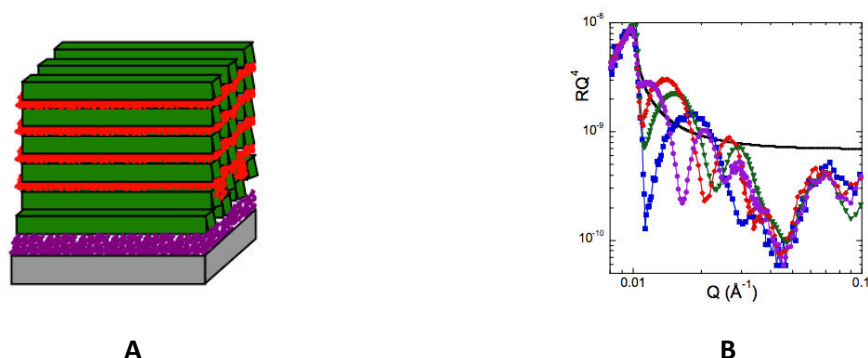


Figure 2 : Représentation schématique d'un films (NCC/PAH) (A). Spectre de réflectivité en représentation RQ^4 d'un film (NCC/PAH) $_m$ avec $m = 1,5$ (■), $2,5$ (▼), 4 (◆), $5,5$ (●)

L'objectif global de cette thèse est la conception et la caractérisation de films multicouches incorporant des NCC et présentant des propriétés mécaniques et/ou optiques spécifiques. Les applications potentielles sont la préparation de supports flexibles « verts » pour l'électronique, de membranes de séparation, de revêtements antiréfléchissants ou de capsules pour de la délivrance de principes actifs.

Nous avons orienté nos axes de recherche sur trois thématiques non abordées à ce jour. La première concerne l'étude d'un système multicouche innovant dans lequel les NCC seraient associés à un autre type de nanoparticule inorganique sous forme de plaquettes de forme hexagonale, les nanoplaquettes de gibbsite (GN). L'idée est d'associer une organisation de pavage 2D (la gibbsite) et 1D (la cellulose) afin de générer de nouvelles formes d'organisation, potentiellement analogues à celles que l'on trouve dans les structures hybrides naturelles (de type nacre). Cette thématique représente également la première tentative d'élaboration de films multicouches hybrides « tout nanoparticule » intégrant des NCC. Le second axe de recherche s'intéresse à l'élaboration de systèmes multicouches entièrement biosourcés à base de NCC et de xyloglucane (XG). Le caractère innovant réside ici dans l'utilisation de XG oxydés (OXG) pour pallier aux problèmes de résistance à l'humidité. Enfin, dans la troisième thématique, nous souhaitons développer une technique d'alignement des NCC sur de larges surfaces (plusieurs centimètres carrés) facile à mettre en œuvre et peu coûteuse qui permettrait de réaliser des films multicouches orientés dans lesquels l'orientation de chaque couche par rapport à l'autre serait contrôlée. Cela pourrait par exemple, nous permettre de créer des matériaux de structure interne type liquide cristal ou mimer des structures complexes comme l'organisation dans certaines plantes ou insectes.

Pour chacune des thématiques, la méthode de travail est similaire. Nous identifions dans un premier temps quels sont les paramètres physico-chimiques qui influent sur la croissance des films

multicouches. En jouant sur ces paramètres, nous sommes en mesure de générer pour chaque système multicouche des architectures variables. La seconde étape consiste à caractériser de manière fine l'architecture interne de chaque système afin de voir dans quelle mesure la modification de tel ou tel paramètre influe sur la structure interne des multicouches. La caractérisation fine des films est effectuée par deux techniques d'analyse de surface complémentaires : la microscopie à force atomique (AFM) et la réflectivité des neutrons (NR) (Figure 2B). L'AFM nous permet de mesurer l'épaisseur totale de nos films et ainsi connaître leur évolution en fonction du nombre de bicouches. La NR nous permet également d'avoir accès à l'épaisseur totale des films mais nous donne également des informations sur la structure interne à savoir, la porosité des films, la fraction volumique en nanoparticules, l'épaisseur de chaque sous couche et la rugosité interne et externe. La combinaison de ces techniques donnera les moyens d'appréhender les relations entre les forces d'interactions entre objets et l'architecture finale des films. Les différentes structures obtenues généreront diverses propriétés physiques macroscopiques que nous déterminerons dans un troisième temps pour chaque film, en fonction des paramètres expérimentaux utilisés pour sa fabrication

Le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à l'état de l'art sur les films multicouches à base de NCC, de XG et également sur les films hybrides intégrant des nanoplaquettes. Nous définirons tout d'abord les deux composants biosourcées utilisées dans ces travaux de recherche à savoir les NCC et le XG. Nous donnerons ensuite un aperçu des systèmes multicouches intégrant des NCC et du XG déjà étudiés en détaillant les différentes croissances ou propriétés physiques obtenues. Enfin, nous présenterons les systèmes multicouches hybrides de type nacre, ce qui nous permettra d'introduire la dernière brique élémentaire utilisée dans la confection de nos films : les nanoplaquettes de gibbsite (GN).

Dans un second chapitre, les protocoles expérimentaux et les techniques de caractérisation employées seront décrits.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude structurale de films multicouches hybrides à base de NCC et de GN. Nous montrerons dans un premier temps comment la force ionique de la suspension de NCC, la présence d'une étape de séchage intermédiaire et le facteur de forme des NCC influent sur la croissance des films, nous permettant d'obtenir ainsi divers systèmes d'architectures variées. La structure interne de chaque système sera ensuite déterminée précisément à l'aide de la réflectivité des neutrons à l'interface air/solide et solide/liquide. Tous ces résultats nous permettront ensuite de discuter de l'influence de chaque paramètre sur la croissance et l'architecture interne des films.

Dans le chapitre quatre, nous nous intéresserons aux films multicouches entièrement biosourcés à base de NCC et de XG. Nous étudierons l'influence du facteur de forme sur la croissance des multicouches ainsi que l'effet de l'oxydation des chaînes de xyloglucane sur la sensibilité à l'humidité des films. L'architecture interne des systèmes obtenus sera ensuite analysée par RN avec une attention particulière sur l'évolution de la structure des films (NCC/OXG) en fonction de l'humidité afin de les comparer aux films analogues sans oxydation. Nous évoquerons également dans ce chapitre la possibilité de créer des films intégrant les trois constituants : NCC, XG et GN.

Le chapitre cinq sera consacré à la détermination des propriétés physiques des divers systèmes rencontrés dans les chapitres 3 et 4. La majeure partie de ce chapitre traitera des propriétés mécaniques des films estimées par la technique de mesure de longueur d'onde caractéristique par flambage aussi appelée SIEBIMM. Une étude poussée sur l'influence de chaque paramètre des systèmes (NCC/GN) et (NCC/XG) sur les propriétés mécaniques représentent un travail relativement long sachant également que ces propriétés sont susceptibles de varier en fonction du taux d'humidité. Aussi, nous n'avons sélectionné que certains paramètres afin d'en étudier leur influence en fonction du taux d'humidité de l'air. Nous concluons ce chapitre sur des mesures d'antiréflexivité sur des films (NCC/GN).

Enfin, le sixième et dernier chapitre présentera les prémices des travaux effectués sur la thématique d'alignement des NCC au sein des films multicouches.

Nous terminerons par une conclusion générale présentant une synthèse des différents résultats obtenus, suivi de perspectives envisageables à la suite de ce travail.

Chapitre I

Etude bibliographique

I. Chapitre 1 : Etude bibliographique

I.1. Des briques élémentaires biosourcées

I.1.1. La cellulose

Avec une production annuelle estimée à $7,5 \times 10^{10}$ tonnes (Hon 1994), la cellulose est le biopolymère le plus abondant sur la planète Terre. Elle est l'élément structural de base de la majorité des végétaux, leur assurant une résistance mécanique face aux sollicitations externes ou lors de leur croissance. La teneur en cellulose varie selon les végétaux. Le coton et les fibres de lin affichent les pourcentages massiques les plus élevés (entre 90 et 99% pour le coton et 80% pour les fibres de lin), par opposition aux matériaux ligno-cellulosiques comme le bois où le pourcentage en cellulose n'est plus que de 35 à 40% (Klemm *et al.* 1998), du fait de son association aux hemicelluloses et pectines. Cependant, la cellulose n'est pas l'apanage du règne végétal terrestre puisqu'on la retrouve chez des animaux marins dans la tunique des milliers d'espèces de tuniciers fixés ou pélagiques (Salpes, *Halocynthia* etc.) ainsi que dans la paroi d'un grand nombre d'algues (*Valonia*, *Micrasterias* etc) ou certains champignons (*Saprolegnia monoica* etc). La cellulose qui est produite de façon extracellulaire par certaines bactéries (*Gluconacetobacter xylinum* etc) a aussi un rôle important dans la vie, le développement, le mouvement et la socialisation de certaines amibes (*Dictyostelium discoideum* etc) (French 2003).

I.1.1.1. Structure chimique de la cellulose

La découverte de la cellulose remonte à l'année 1838, date à laquelle Anselme Payen parvint à isoler ce biopolymère à partir de parois végétales (Payen 1838). Il faudra néanmoins attendre trois quarts de siècle pour que sa formule chimique ($C_6H_{10}O_5$) soit établie (Willstätter 1913).

La cellulose est un homo-polysaccharide linéaire d'unités D-anhydro glucopyranose (AGU) reliées entre elles par une liaison glucosidique équatoriale β (1→4) autour de laquelle les motifs AGU sont orientés à 180° l'un de l'autre (Figure I-1). Chaque AGU porte trois groupements hydroxyles libres: une fonction alcool primaire sur le carbone 6 et deux fonctions alcool secondaire sur les carbones 2 et 3. Du fait de son mode de biosynthèse, chaque chaîne de cellulose possède une asymétrie chimique. La présence d'un groupe fonctionnel hémiacétal à l'une des extrémités lui confère un

caractère réducteur par opposition au caractère non réducteur du groupe hydroxyl sur l'autre extrémité. La masse molaire d'un échantillon de cellulose est égale au nombre d'AGU dans une chaîne de cellulose (degré de polymérisation, *DP*) multiplié par la masse d'un AGU. On exprime la masse molaire en valeur moyenne car on observe une large distribution de longueurs de chaînes au sein d'un même échantillon. La cellulose possède un degré de polymérisation moyen oscillant entre 1000 et 50000 selon la source. On peut citer des degrés de polymérisation de 1500 pour la cellulose de pâte de bois, 20000 pour celle de la paroi secondaire du coton (Conner 1995) et 50000 pour celle de *Valonia*.

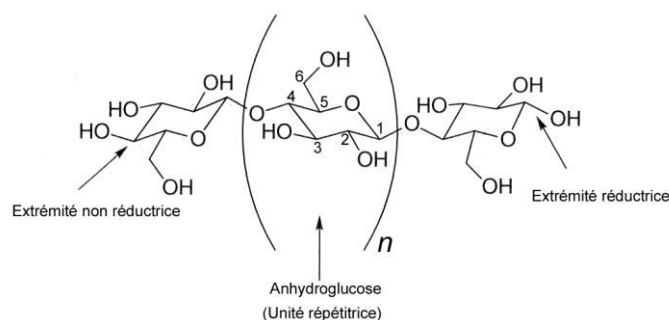


Figure I-1 : Formule de la cellulose et numérotation des carbones

I.1.1.2. Organisation de la cellulose au sein des végétaux

A l'état natif, la cellulose se trouve pratiquement toujours sous une forme microfibrillaire. Cette particularité est due à son mode de biogenèse. Il est en effet établi que les microfibrilles de cellulose sont générées par des complexes enzymatiques appelés complexes terminaux (terminal complexes ou Tcs) regroupant dans une architecture tridimensionnelle un nombre bien défini de cellulose synthases, ou enzymes de biosynthèse (Carpita 2011). Les Tcs sont ancrés dans la membrane plasmique au sein de laquelle ils peuvent se déplacer sous l'influence des forces de biosynthèse. On pense que ces Tcs sont guidés dans leurs déplacements par le faisceau intracellulaire de microtubules (Figure I-2A). Lors de la production de cellulose, chaque synthase extrude une chaîne de cellulose, additionnant les AGU au bout non réducteur de la chaîne émergente. Le regroupement des synthases au sein des Tcs, travaillant de façon coordonnée, donne naissance à une microfibrille de cellulose où le nombre de chaînes correspond rigoureusement au nombre de synthases dans chaque Tc (Giddings *et al.* 1980). La microfibrille, essentiellement insoluble dans le milieu de biosynthèse, résulte de l'action coordonnée de la biopolymérisation, de l'assemblage des chaînes celluloses et de leur précipitation sous forme cristalline aussitôt sorties du Tc qui agit donc comme une filière biologique. L'agrégation des chaînes de cellulose entre elles se fait par une combinaison de forces de van der Waals et de liaisons hydrogène inter-chaînes. Au sein des

microfibrilles, les molécules de cellulose, qui sont organisées de façon parallèle, sont rigidifiées par des ponts hydrogène intrachaînes au travers de la liaison glucosidique. Dans certaines algues vertes (par exemple *Valonia ventricosa*), plus de 1000 synthases se trouvent regroupées et produisent des microfibrilles de grande taille et de haute perfection (Figure I-2B) (Itoh and Brown 1984). Dans les plantes supérieures, comme dans les fibres de bois, les Tcs sont plus petits et ne comportent que de 30 à 40 synthases qui génèrent par conséquent des microfibrilles de plus petit diamètre, ne contenant que de trente à quarante chaînes de cellulose. Dans ce cas, les Tcs peuvent être visualisés par MET sur des cryo-fractures. On les décrit comme "rosettes" et leurs images montrent clairement un regroupement des Tcs en 6 lobes organisés en hexagone avec un trou au milieu d'où sortirait la microfibrille (Mueller 1980).

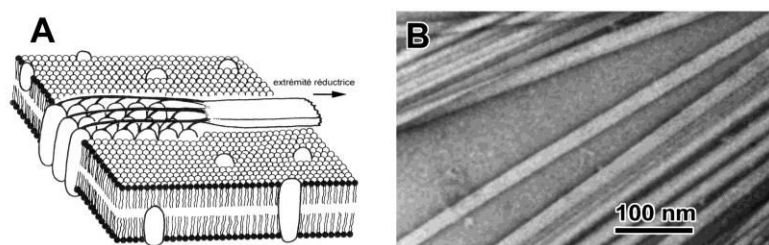


Figure I-2 : (A) Modèle de biosynthèse d'une microfibrille de *Valonia* à partir d'un Tc contenant une série de sous unités, chacune d'entre elles engendrant une ou plusieurs chaînes de cellulose. Le mouvement du Tc dans la membrane plasmique est le résultat du couplage entre polymérisation et cristallisation (Itoh and Brown 1984). (B) : Microfibrilles de *Valonia* contenant chacune plus de 1000 chaînes de cellulose parfaitement organisées et sans défaut apparent sur de grandes longueurs.

En fonction de leur diamètre et de leur biosynthèse au sein des parois, les microfibrilles présentent des alternances de régions parfaitement cristallines et de zones désorganisées (Figure I-3). L'existence de ces zones désordonnées a été démontrée par RMN du solide ^{13}C CP/MAS (Earl and VanderHart 1981), diffusion des rayons X aux grands (Fink *et al.* 1987) et petits angles (Grigoriev and Chmielewski 1998). Des études menées aux petits angles aux neutrons sur les fibres de ramie deutérées ont montré un pic de diffraction à 150 nm, donnant la valeur statistique des distances entre défauts le long de ces fibres (Nishiyama *et al.* 2003). L'organisation hiérarchique des chaînes de cellulose au sein des microfibrilles a été l'objet de nombreux débats. Il est aujourd'hui avéré que les régions amorphes sont principalement constituées par des dislocations de chaînes le long de l'axe de la fibrille élémentaire dans des zones où les microfibrilles sont déformées sous l'effet d'une tension interne de la fibre qui se tord et se torsade (Figure I-3B). Pour les parties non déformées, le modèle microfibrillaire de la cellulose considère un cœur cristallin entouré de chaînes de surface

moins organisées et dont la cohésion avec les chaînes internes est moindre (Preston and Cronshaw 1958).

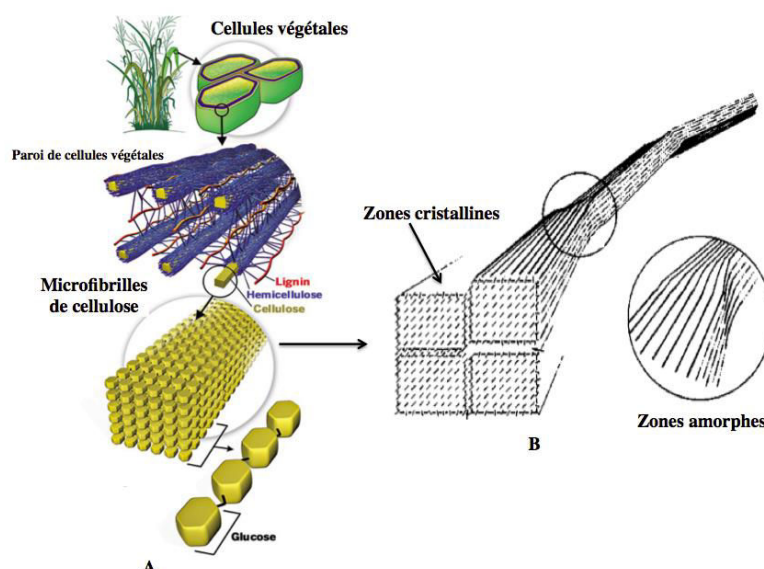


Figure I-3 : A) Représentation schématique de la structure hiérarchique d'une fibre cellulosique de paroi de cellule végétale (Genome management information system/ORNL) et de l'alternance des zones cristallines et amorphes le long d'une microfibrille (Rowland 1972).

Des images en microscopie électronique en contraste de diffraction ont mis en évidence une variété de formes des sections transversales des microfibrilles de grand diamètre (Chanzy 1990). Pour les microfibrilles de plus petit diamètre, le contour des sections est mal défini du fait de la limitation de la résolution de la méthode. Une représentation sous forme section carrée est généralement admise, mais non démontrée. Le modèle présenté en Figure I-4 résume la variété des microfibrilles de cellulose suivant les espèces.

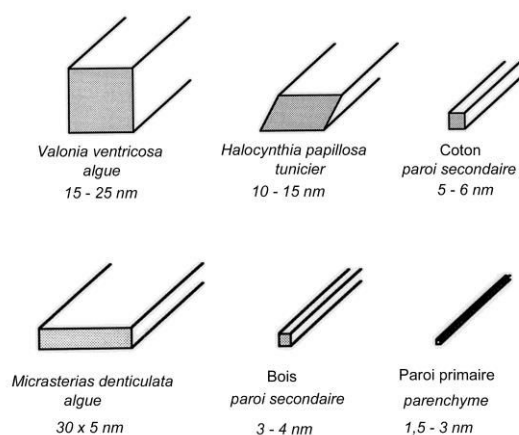


Figure I-4 : Morphologie et dimensions des microfibrilles pour différentes sources de cellulose

I.1.1.3. Structure cristallographique

Nous avons évoqué précédemment la formation de liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles des chaînes de cellulose lors de la synthèse. Ces liaisons intra- et interchaînes permettent la formation de structures cristallines très organisées. Depuis les années 30, de nombreuses recherches ont été menées afin d'élucider la structure cristalline de la cellulose (Meyer 1937, Honjo and Watanabe 1958, Sarko and Muggli 1974). On sait aujourd'hui que la cellulose peut exister sous la forme de 5 allomorphes bien décrits: I, II, III_I, IV_I, IV_{II}. Un sixième allomorphe III_{II} souvent proposé reste encore partiellement à démontrer. La cellulose native est de type I. Les autres formes proviennent d'une conversion du type I lors de traitements chimiques ou thermiques. Des expériences de RMN ¹³C du solide (Atalla 1984, VanderHart and Atalla 1984) puis de diffraction électronique (Sugiyama *et al.* 1991) ont montré que la cellulose de type I était en réalité composée de deux formes cristallines : une phase triclinique I α , possédant une chaîne par maille et une phase monoclinique I β à deux chaînes par maille. La proportion de cellulose I α et I β diffère selon l'origine de la cellulose. On trouve majoritairement la cellulose I α dans les organismes primitifs comme dans la paroi de certaines algues ou produite par des bactéries tandis que la phase I β prédomine chez les végétaux (coton) ou dans la paroi des tuniciers (Belton *et al.* 1989, Kono *et al.* 2002). La proportion de chaque allomorphe au sein d'un échantillon de cellulose peut être déterminée par spectroscopie infrarouge (FT-IR) ou RMN du solide. Plus récemment, des mesures conjointes de diffraction des neutrons et de rayons X sur des fibres de cellulose orientées (Nishiyama *et al.* 2002) (Nishiyama *et al.* 2003) ont permis d'affiner les paramètres de mailles, les positions des atomes et des liaisons hydrogène intra et interchaînes des phases I α et I β . Dans ces études, les coordonnées des atomes C et O sont déduits des spectres de RX, tandis que celles des atomes d'hydrogène engagés dans les liaisons hydrogène sont déterminées à partir des spectres de diffraction des neutrons, en analysant les différences entre les spectres deutérés et hydrogénés. Ces études définissent avec précision les ponts hydrogène intramoléculaires qui rigidifient les chaînes, tandis que d'autres, de type intermoléculaires associent les chaînes sous forme de feuillets. La cohésion des feuillets au sein du cristal dépend essentiellement d'interactions de type van der Waals.

I.1.2. Les nanocristaux de cellulose

L'obtention de suspensions aqueuses de nanocristaux de cellulose se fait par hydrolyse acide des microfibrilles de cellulose. Au cours de ce traitement, les ions hydroniums diffusent préférentiellement dans les zones amorphes et, par coupure hydrolytique des liaisons β -glycosidiques le long de la microfibrille, génèrent des cristaux de taille longitudinale réduite mais

gardant intégralement la taille latérale des microfibrilles de départ appelés nanocristaux de cellulose (NCC). Il a été prouvé par diffraction électronique que ces objets possèdent une structure cristalline identique à celle des fibres originelles. Observés en microscopie électronique en transmission, ces cristaux se présentent sous forme d'aiguille (). En longueur, ils varient de 100 à plus de 1 000 nm. Ils sont parfois isolés ou organisés en forme de paquets de quelques unités. On trouve dans la littérature de nombreuses dénominations se référant à ces objets : whiskers de cellulose, cellulose nanowiskers, cellulose nanocristalline, etc. Nous utiliserons dans cet exposé le terme nanocristaux de cellulose et l'abréviation NCC.

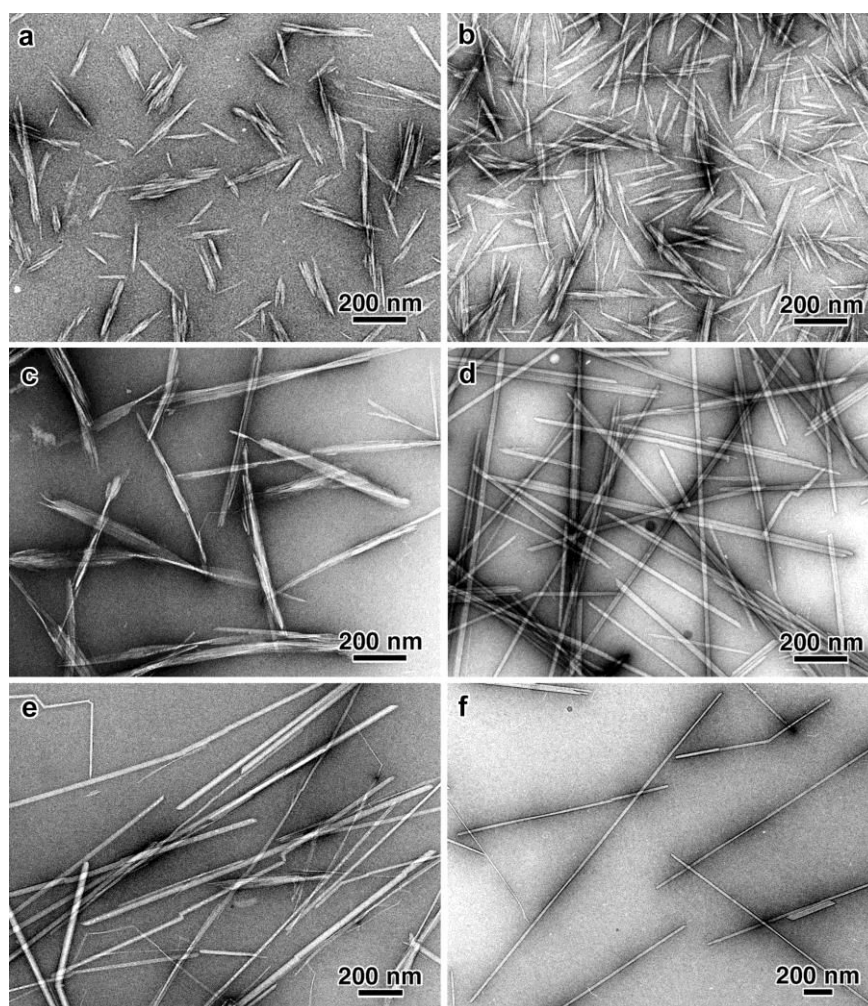


Figure I-5 : Images de MET de dispersions de NCC colorées négativement à l'acétate d'uranyle :
a) coton [Azzam 2010]; b) ramie [Habibi 2008] ; c) *Gluconacetobacter* (bactérie) (H. Blizot);
d) *Glaucocystis* (algue) ; e) *Valonia* (algue) ; f) *Halocynthia* (tunicien, animal marin) (A. Osorio-Madrado). Images : Jean-Luc Putaux

Les premières recherches sur l'obtention des nanocristaux de cellulose remontent aux années 40 avec les travaux de Nickerson et Habrle qui, par un traitement à l'acide chlorhydrique bouillant, ont pu isoler des nanocristaux de cellulose (Nickerson and Habrle 1945). Quelques années plus tard, Rånby montrera que les suspensions de NCC obtenues par hydrolyse à l'acide sulfurique de la pâte

de bois sont stables grâce à la présence de charges négatives sur leur surface (Rånby 1949, Rånby and Ribi 1950, Rånby 1951). Plus tard, Marchessault et al. prouveront que ces charges négatives résultent de la réaction de l'acide sulfurique avec les groupements hydroxyles de surface générant ainsi des groupements ester sulfates chargés négativement (Marchessault *et al.* 1959).

I.1.2.1. Obtention des nanocristaux de cellulose par hydrolyse acide

Le protocole d'obtention des nanocristaux de cellulose communément employé est l'hydrolyse à l'acide sulfurique basé sur les travaux de Revol et al. (Revol *et al.* 1992). Les paramètres expérimentaux tels que le temps d'hydrolyse, la température, la concentration en acide et le rapport acide/cellulose doivent être contrôlés et adaptés à chaque source de cellulose. Il est important que l'hydrolyse soit suffisamment forte pour générer des NCC individualisés sans pour autant aboutir à une dégradation trop avancée. L'hydrolyse acide est stoppée par refroidissement dans un bain de glace suivie d'une dilution. Ensuite, l'acide est retiré par des étapes successives de centrifugation/redispersion et finalement par une mise sous dialyse de la suspension. Il s'en suit des étapes de filtration et de sonication pour casser les éventuels agrégats et avoir ainsi des objets individualisés. Le rendement d'extraction varie suivant la source de cellulose. Par exemple, dans notre cas, un rendement de 75% en masse de NCC par rapport à la masse initiale de cellulose a été obtenu pour le coton. Cette valeur n'est plus que de 30% dans le cas du tunicier.

Un autre protocole d'obtention de suspension de nanocristaux de cellulose utilise l'acide chlorhydrique. Il est plus rarement en vigueur car il produit des NCC non chargés et donc des suspensions colloïdales instables. Il est possible néanmoins de réaliser une étape de post-sulfatation mais le taux de groupements sulfates demeure plus faible que dans le cas d'une hydrolyse à l'acide sulfurique (Araki *et al.* 1999, Araki *et al.* 2000). D'autres acides ont été marginalement utilisés comme l'acide hydrobromique (Sadeghifar *et al.* 2011) et l'acide phosphorique (Okano 1999).

La connaissance du taux de charges des NCC est importante pour l'étude de leur comportement colloïdal ainsi que pour leur intégration dans des matériaux nanostructurés. Il peut être déterminé par analyse élémentaire (Dong *et al.* 1998) ou conductimétrie (Dong *et al.* 1996, Elazzouzi-Hafraoui *et al.* 2008). Lors d'une hydrolyse à l'acide sulfurique, le taux de charges varie entre 0,15 et 0,6 e/nm² et augmente avec la concentration en acide, la durée d'hydrolyse, le rapport acide/cellulose et la température (Dong *et al.* 1998, Beck-Candanedo *et al.* 2005, Hamad and Hu 2010). La source semble aussi influencer sur ce taux puisque qu'on a constaté que les NCC issus du coton étaient nettement plus chargés que ceux issus du tunicier (Figure I-6).

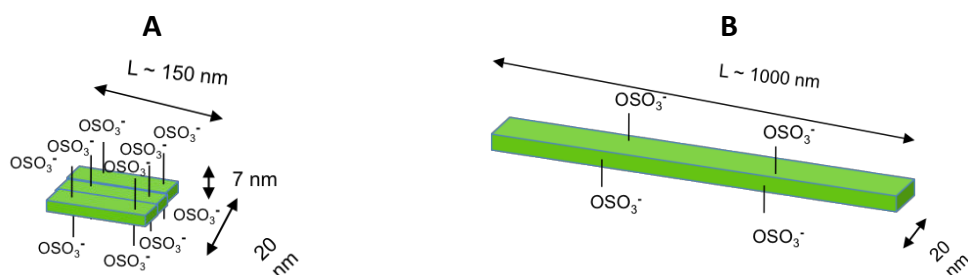


Figure I-6 : Représentation schématisée des NCC de coton A) et tunicier B) avec leurs groupements ester sulfate

I.1.2.2. Morphologie des NCCs – Influence de la source

Les dimensions des nanocristaux de cellulose dépendent de la source de cellulose utilisée et varient fortement d'une espèce à l'autre (). Le Tableau I-1 regroupe les dimensions de différents types de NCC, mesurées par diverses techniques telles que la microscopie électronique en transmission ou à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM) ou la diffusion de la lumière (DDL). On définit le facteur de forme comme le rapport longueur sur diamètre de la section transverse. Ce dernier peut prendre des valeurs entre 10 et 100 suivant la source cellulosique utilisée. Le facteur de forme est un paramètre déterminant pour l'étude des propriétés mécaniques de composites à base de NCC puisqu'il influe sur les caractéristiques mécaniques intrinsèques des NCC mais également sur la valeur du seuil de percolation quand ceux-ci se trouvent dispersés dans une matrice de polymères (Dufresne 2008). La variation du facteur de forme a également une influence sur les valeurs critiques de concentration lors de la formation de phases chirales nématiques (Onsager 1949). La longueur des NCC est en large partie régie par la nature des fibres de cellulose et par les défauts existants le long des microfibrilles. Des fibres de cellulose de tunicier ou de *Valonia* donneront des cristaux beaucoup plus grands que des fibres de coton. Cette différence est due à la plus grande distance entre les zones amorphes pour les cristaux de tunicier par rapport à ceux du coton. Par ailleurs, pour une même source de cellulose, on peut modifier dans une certaine mesure les dimensions des NCC en jouant sur les paramètres expérimentaux de l'hydrolyse tels que la durée de la réaction (Dong *et al.* 1998), le rapport acide/cellulose (Beck-Candanedo *et al.* 2005) et la température (Elazzouzi-Hafraoui *et al.* 2008).

Nous avons énoncé précédemment que la section transverse des microfibrilles de cellulose dépendait de l'origine de la cellulose et était fixée par la biosynthèse. Ces différences se retrouvent donc pour les nanocristaux de cellulose. Toutefois, il est important de noter que l'hydrolyse à l'acide sulfurique ne permet pas toujours d'isoler des cristaux individuels. Aussi, pour certaines sources telles que le coton, le bois ou le bambou, les NCC résultent de l'assemblage de quelques cristallites élémentaires associées latéralement (Figure I-6) (Elazzouzi-Hafraoui *et al.* 2008, Brito *et al.* 2012).

Pour le tunicier, les cristaux obtenus sont en général des cristaux individuels. Une étude alliant des techniques d'imagerie et de diffraction a mis en évidence la forte polydispersité en largeur d'échantillons de NCC de coton et d'Avicel du fait de l'aggrégation de plusieurs cristaux alors que l'épaisseur correspondait toujours à celle d'un cristal unique (Elazzouzi-Hafraoui *et al.* 2008).

Pour ces travaux de thèse, nous nous sommes focalisés sur deux sources cellulosiques : le coton et le tunicier. Deux protocoles d'hydrolyses adaptés à l'origine de la cellulose nous ont permis d'obtenir deux types de suspensions stables de nanocristaux de cellulose pour l'élaboration de nos films multicouches.

Tableau I-1 : Longueur (L) et largeur (l) de nanocristaux de cellulose en fonction de la source de la cellulose et de la technique de caractérisation utilisée. (Habibi, 2010)

Source	L (nm)	l (nm)	Technique
Bactérienne	100-1000	10-50	MET
	100-1000	5-10 X 30-50	MET
Coton	100-150	5-10	MET
	70-170	7	MET
	200-300	8	MET
	255	15	DDL
	150-210	5-11	AFM
Linters de coton	100-200	10-20	MEB-FEG
	25-320	6-70	MET
	300-500	15-30	AFM
Cellulose microcristalline	35-265	3-48	MET
	250-270	23	MET
	500	10	MET
Ramie	150-250	6-8	MET
	50-150	5-10	MET
Sisal	100-500	3-5	MET
	150-280	3,5-6,5	MET
Tunicier	1160	16	DDL
	500-1000	10	MET
	1000-3000	15-30	MET
	100-1000	15	MET
	1073	28	MET
<i>Valonia</i>	>1000	10-20	MET
Bois	100-200	3-4	MET
	100-150	4-5	AFM

I.1.2.3. Auto assemblage en phase chirale nématique

La présence des charges de surface permet aux NCC de former des cristaux liquides lyotropes. Revol et al., reprenant les travaux antérieurs de Marchessault et al. (Marchessault *et al.* 1959), ont montré qu'il existe une concentration critique au-delà de laquelle les suspensions aqueuses de NCC se séparent spontanément en une phase supérieure isotrope et une phase inférieure anisotrope biréfringente (Revol *et al.* 1992) (Figure I-7 B). Les NCC s'organisent sous la forme de cristaux liquides nématiques dont le vecteur directeur représentant l'orientation des NCC tourne d'un angle constant par rapport à l'axe cholestérique. Cette structure hélicoïdale, appelée chirale nématique ou cholestérique, possède des propriétés de biréfringence particulière. Elle est caractérisée par un pas, P , qui correspond à la distance entre deux plans après une rotation de 360° des NCC (Figure I-7 A). Les valeurs de pas varient entre quelques dixièmes et quelques dizaines de microns et dépendent des conditions expérimentales comme l'ajout d'un électrolyte.

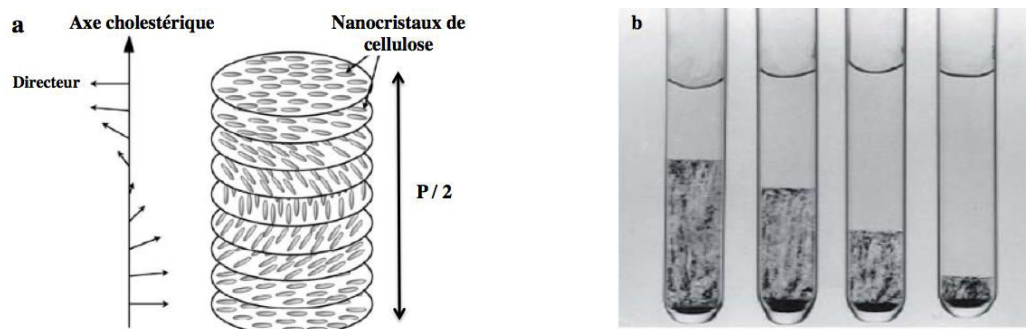


Figure I-7 : a) Schéma d'organisation d'une suspension de NCC en phase cristal liquide cholestérique. b) visualisation de la variation de la fraction volumique de la phase anisotrope (phase inférieure biréfringente) en fonction de la concentration en NCC (croissante de droite à gauche) (Revol et al. 1992)

I.1.2.4. Propriétés mécaniques des NCCs

Il existe de nombreuses recherches sur l'étude des propriétés mécaniques de la cellulose et de ses dérivées. Nous donnerons ici quelques exemples non exhaustifs afin d'avoir un ordre de grandeur des modules d'Young qu'il est possible de mesurer. La première mesure de module d'Young sur des fibres de cellulose remonte à l'année 1962. Sakurada et al. ont mesuré un module d'Young comparable à celui de l'acier, d'une valeur de 138 GPa (Sakurada 1962). Les NCC, constitués uniquement de cellulose cristalline, présentent également des valeurs de module extrêmement élevées. En utilisant la spectroscopie Raman et un test de flexion quatre points, Sturcova et al. ont évalué à 143 GPa le module d'Young de nanocristaux de cellulose de tunicier (Sturcova 2005). Les

deux études citées précédemment donnent les propriétés intrinsèques des fibres ou des NCC. Il existe également des études visant à déterminer le module d'Young de films de NCC en fonction de leur origine. Il apparaît alors que les propriétés des films sont nettement inférieures à celle d'un cristal unique puisque les valeurs trouvées sont de l'ordre de la dizaine de GPa (Bras *et al.* 2011). Ces études ont par ailleurs mis en évidence la dépendance entre le facteur de forme et le module d'Young des films de NCC correspondants (Figure I-8): plus ce dernier est élevé, plus le module d'Young sera grand (Bras *et al.* 2011).

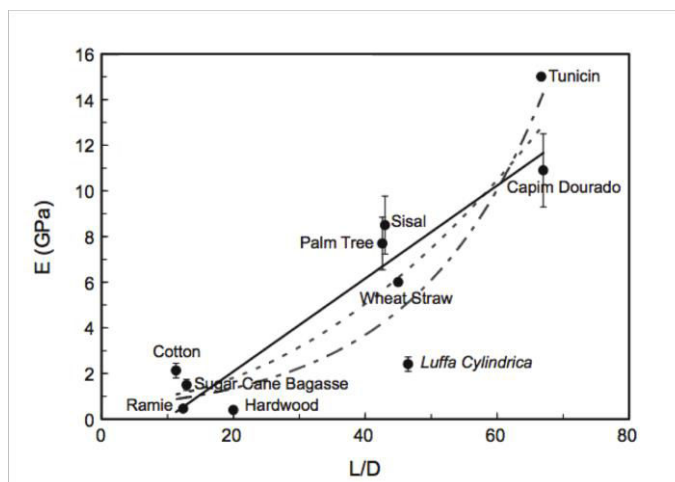


Figure I-8 : Evolution du module d'Young de films de NCC déterminé par tests de traction en fonction du facteur de forme des NCC. ((Bras *et al.* 2011))

I.1.3. Xyloglucane

I.1.3.1. Origine et organisation au sein de la cellule végétale

Les cellules végétales se distinguent des cellules animales par la présence d'une paroi pectocellulosique englobant la cellule. Dans la phase de croissance, cette paroi est appelée paroi primaire. Elle assure plusieurs fonctions comme la protection contre les contraintes extérieures ou contre les infections bactériennes et/ou fongiques, l'interface entre les cellules et joue un rôle essentiel de maintien lors de l'accroissement de la cellule. La paroi primaire, d'une épaisseur de 0,1 μm , est élastique et hydrophile. Elle est constituée de 30% de cellulose, 30% d'hémicelluloses, 35% de pectines et 5% de protéines structurales (Figure I-9) (Bauer *et al.* 1973, Keegstra *et al.* 1973, Talmadge *et al.* 1973, McCann *et al.* 1990, Cosgrove 1997). Par ailleurs, la paroi primaire est fortement hydratée puisqu'elle contient entre 75 et 80 % d'eau (Cosgrove 1997). Les hémicelluloses sont des polysaccharides branchés qui ne possèdent pas uniquement des monomères de glucose mais présentent également d'autres monomères tels que le xylose, le mannose, le galactose, le rhamnose ou l'arabinose en ramification le long du squelette de glucose. La composition des

hémicelluloses diffère selon les espèces. La famille des hémicelluloses comprend : les xyloglucanes, les xylanes, les mannanes, les glucuromannanes, la callose et les glucanes mixtes. Pour ce travail de recherche, nous avons travaillé uniquement avec le xyloglucane qui est l'hémicellulose majoritaire dans la paroi primaire des dicotylédones.

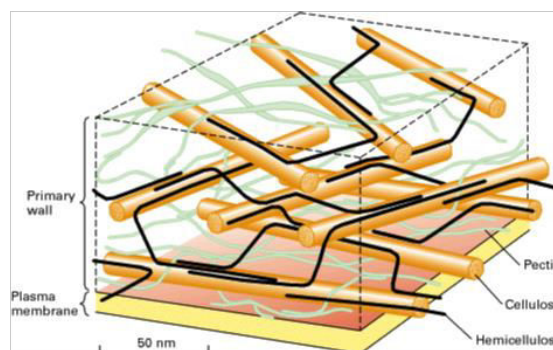


Figure I-9 : Composition de la paroi primaire de la cellule végétale

I.1.3.2. Structure chimique et interaction avec la cellulose

Les chaînes de xyloglucane sont constituées d'un squelette formé de résidus glucose liés en $\beta(1-4)$, similaire à celui de la cellulose, avec des groupes de substitution, rendant leur dissolution possible. La composition exacte des chaînes de xyloglucane varie selon l'origine. Pour les dicotylédones, les ramifications sont présentes statistiquement sur trois groupes AGU sur quatre et cette séquence est répétée tout le long de la chaîne, indépendamment de sa taille. En ce qui concerne le xyloglucane extrait des graines de tamarin, qui est la source utilisée dans ce travail, la plupart des unités de répétition sont des unités XLLG (environ 50% mol), alors que les unités XLXG, XXLG et XXXG sont présentes à 9, 28 et 13 % mol (G correspond au monomère $(1,4)\text{-}\beta\text{-D-Glc}$, X à $\alpha\text{-(1,6)-D-Xyl}$ et L à $\beta\text{-D-Gal(1,2)-D-Xyl}$) (Gidley *et al.* 1991, Vincken *et al.* 1995, Faik *et al.* 1997).

Le xyloglucane présente une forte affinité pour la cellulose qui dépend des paramètres structuraux. Il semblerait en effet que les interactions soient régies par la présence de séquence d'unités glucopyranose non substituées par le biais de liaisons hydrogène et de forces de van der Waals (Hanus and Mazeau 2006).

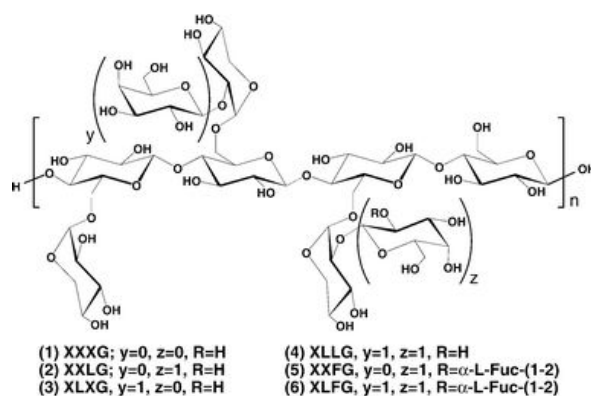


Figure I-10 : Structure chimique du xyloglucane avec les différentes unités de répétition possibles. Pour le tamarin, elles correspondent aux unités 1, 2, 3 et 4.

I.1.3.3. Propriétés mécaniques

De nombreuses publications traitent de l'étude des propriétés mécaniques de composites à base de xyloglucane. Nous ne présenterons ici que quelques exemples réalisés sur des films minces afin de donner un ordre de grandeur des propriétés mécaniques. Les propriétés mécaniques de films de xyloglucane en fonction de l'humidité relative ont été étudiées par Kochumalayil et al. (Kochumalayil *et al.* 2010). Les valeurs de module d'Young trouvées étaient, comme pour les films de NCC, de l'ordre de la dizaine de GPa. Parallèlement, il a été prouvé que la présence d'eau influait fortement sur ce dernier puisque sa valeur passe de 5,95 GPa pour un film complètement hydraté à 1,63 pour un film placé dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau (Figure I-11). La propension des chaînes de xyloglucane à adsorber l'eau apparaît comme un frein à l'obtention de bonnes propriétés mécaniques. On peut toutefois noter que si la présence d'eau diminue le module d'Young des films de xyloglucane, elle en améliore l'extensibilité car elle agit comme un plastifiant.

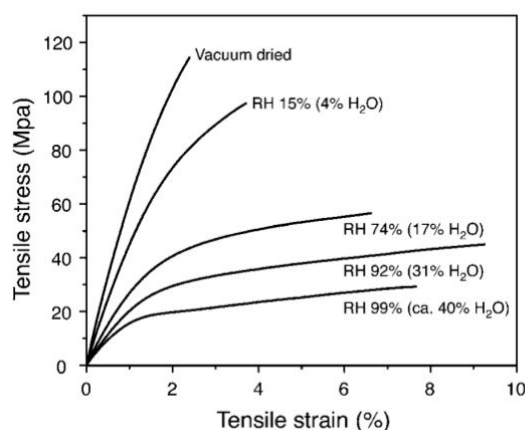


Figure I-11 : Courbe typique contrainte-déformation de films de xyloglucane conditionnés à température ambiante pour différentes humidités relatives (Kochumalayil et al. 2010).

I.2. Les films multicouches à base de nanocristaux de cellulose

I.2.1. La technique d'assemblage couche par couche

Le concept d'assemblage couche par couche (*layer-by-layer* ou *LbL*) a été instillé par Iler dans une publication fondatrice en 1966 (Iler 1966). En utilisant les interactions électrostatiques entre des particules de silice chargées négativement et des particules de boehmite chargées positivement, Iler a pu faire croître des films multicouches sur une gamme d'épaisseur allant de 72 à 875 nm. Il faudra néanmoins attendre les travaux de Gero Decher dans les années 1990 pour que cette idée prenne toute son ampleur (Decher *et al.* 1991, Decher *et al.* 1992, Hoogeveen *et al.* 1996, Decher 1997). La robustesse et la grande versatilité de cette technique en ont fait son succès. Concrètement, la construction de films multicouches se réalise par des séquences d'adsorption successives de deux composés présentant des forces d'attraction mutuelles sur un substrat préalablement traité (Figure I-12). La technique couche par couche permet l'élaboration de nanostructures d'architecture contrôlée dans une direction perpendiculaire au substrat. La technique a pris tout son essor dans les années 90 pour des films construits à base de polyélectrolytes synthétiques mais a été étendue depuis à une large gamme de composés incluant par exemple les biomacromolécules comme les protéines ou les polysaccharides et les colloïdes inorganiques comme les nanoparticules d'argile ou les nanotubes de carbone. Tous ces travaux font l'objet de nombreuses revues (Johal and Chiarelli 2007, Volodkin *et al.* 2010, Such *et al.* 2011, Ariga *et al.* 2012, Fakhrullin and Lvov 2012, Pauthe and Van Tassel 2014) ainsi que d'ouvrages bien documentés (Decher 2012)

L'élaboration de films multicouches ne se fait pas uniquement par le biais d'interactions électrostatiques mais aussi par d'autres types d'interactions telles que les liaisons hydrogène, les interactions hôtes-invités, les interactions hydrophobes ou les forces de van der Waals. Les mécanismes physiques fondamentaux de la technique couche par couche ont largement été étudiés mais ne sont encore complètement compris. L'architecture, la composition, la stabilité des films multicouches ainsi que les cinétiques d'adsorption des constituants dépendent fortement des conditions expérimentales et du système étudié.

Les films couche par couche peuvent être distingués par leur type de croissance : (1) une croissance linéaire avec une structure stratifiée et une interpénétration des composants uniquement entre couches voisines, (2) une croissance dite exponentielle où au moins un des composants diffuse

librement dans les couches inférieures. Le terme exponentiel n'est pas forcément le plus approprié, il s'agit plutôt d'une croissance non linéaire. L'exemple le plus connu de cette catégorie est l'assemblage poly(styrène sulfonate)/poly(allylamine hydrochloride) (PSS/PAH). On a également observé des croissances exponentielles pour des films préparés avec des polyaminoacides et des polysaccharides.

La nature des composants influence grandement le régime de croissance des films mais ce n'est pas le facteur déterminant. Les facteurs physico-chimiques gouvernent l'architecture interne des films ainsi que leur comportement dans un milieu déterminé. On peut entre autres citer l'effet du sel sur l'écrantage des charges de surface des composants, la température, l'influence du pH, l'influence d'une étape de séchage intermédiaire, etc.

Deux types de géométrie sont envisageables pour la fabrication de films multicouches : (1) des structures planaires 2D, (2) des structures sphériques 3D. Dans le premier cas, les composants du film sont adsorbés successivement sur un substrat plan préalablement traité avec parfois la possibilité de détacher le film du substrat après la construction pour obtenir des films autosupportés. Dans le second cas, les composants sont déposés sur un coeur sphérique comme des micro/nanoparticules, qui peut être parfois ôté afin d'obtenir des capsules vides pour une potentielle encapsulation.

Le caractère universel de la méthode couche par couche génère une large gamme applications dans des domaines extrêmement variés : biodétecteurs, délivrance de médicaments, ingénierie tissulaire, revêtements de surface, matériaux optiques tels que les supermiroirs, nanotechnologie, etc.

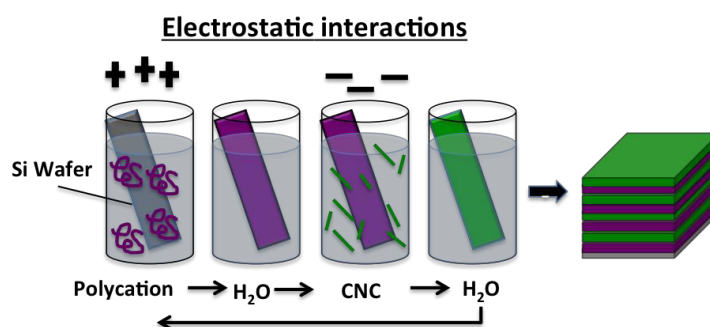


Figure I-12 : Représentation schématique de la construction d'un film multicouche (Polymère/NCC) par la méthode d'assemblage couche par couche par trempage.

L'assemblage couche par couche a d'abord été réalisé par trempage (dip coating). Les temps de trempage doivent être suffisamment longs pour permettre aux espèces de diffuser jusqu'à la surface et atteindre un équilibre d'adsorption. En général, la durée d'immersion se situe entre 10 et 30 min. Il est important de traiter préalablement le substrat afin de favoriser l'adsorption de la première couche. En effet celui-ci doit présenter une affinité avec le premier composé. Dans le cas

du silicium, un nettoyage au piranha (H_2O_2 30% v/v, H_2SO_4 70% v/v) ou par plasma permet de générer à sa surface des charges négatives qui pourront interagir avec des espèces chargées positivement. Outre le silicium, le verre, le mica, des substrats mous comme le PDMS ou des membranes peuvent également faire office de substrat. Des étapes de séchage intermédiaire peuvent également être ajoutées après les étapes de rinçage. La construction de multicouches par trempage est coûteuse en temps. C'est la raison pour laquelle, les dépôts par spraying et par spin coating ont été introduites (Figure I-13). Avec ces deux méthodes, les temps d'adsorption sont de l'ordre de la dizaine de secondes. Cependant, on suppose que les mécanismes entrant en jeu avec ces deux techniques diffèrent de celle par trempage. Pour cette dernière, l'assemblage repose sur un équilibre thermodynamique alors que pour le spraying et le spin coating, l'assemblage résulte également de l'action de forces mécaniques (force de cisaillement, force centrifuge, influence de la viscosité) qui entrent en jeu lors des dépôts. L'architecture interne des films multicouches pourra par conséquent être différente selon le mode de déposition adopté.

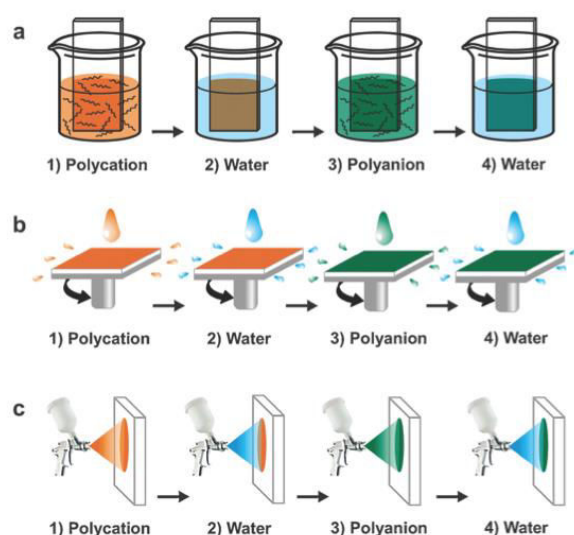


Figure I-13 : Représentation schématique des procédés de fabrication des films multicouches construits assemblage couche par couche en utilisant la technique de (a) trempage (dip coating), (b) spin coating et (c) spraying (Li, 2012, Chem soc Rev).

I.2.2. Les différents systèmes NCC/polymères de la littérature

Le premier exemple de films multicouches intégrant des NCC date de l'année 2005 et a été publié par l'équipe de Nicholas Kotov de l'Université de Michigan (Podsiadlo *et al.* 2005). Dès lors, les multicouches à base de NCC n'ont cessé de susciter l'intérêt de la communauté de la nanocellulose en vue de potentielles applications dans des domaines aussi variés que l'électronique

(supports flexibles), la bioénergie, l'optique (filtres), ou les procédés de séparation (membranes). Nous avons récemment publié une revue qui décrit les films multicouches à base de nanocellulose (micro/nanofibrilles et NCC) et de polymères étudiés à ce jour (Martin and Jean 2014). Le Tableau I-2 liste les différents systèmes NCC/polymères rencontrés dans la littérature.

Tableau I-2 : Les systèmes multicouches (NCC/polymère) rencontrés dans la littérature

Origine des NCC	Polymère	Référence
Coton	PDDA	(Podsiadlo <i>et al.</i> 2005, Sui <i>et al.</i> 2010)
Coton	PAH	(Cranston and Gray 2006, Cranston and Gray 2006, Cranston and Gray 2008, Jean <i>et al.</i> 2008, Cranston <i>et al.</i> 2010, Moreau <i>et al.</i> 2012)
Coton	PEI	(Kan and Cranston 2013)
Coton	Xyloglucane	(Jean <i>et al.</i> 2009, Cerclier <i>et al.</i> 2010, Cerclier <i>et al.</i> 2011, Cerclier <i>et al.</i> 2011)
Coton	Xylane cationisé	(Dammak <i>et al.</i> 2013)
Ramie	DHP	(Hambardzumyan <i>et al.</i> 2011)
Eucalyptus	Chitosane	(de Mesquita <i>et al.</i> 2010)
Eucalyptus	Collagène	(de Mesquita <i>et al.</i> 2011)
Tuniciér	PEI	(Podsiadlo <i>et al.</i> 2007)
Coton	microfibrilles de cellulose cationisées	(Olszewska <i>et al.</i> 2013)

La première catégorie de films multicouches à base de NCC à avoir été introduite est celle comprenant des NCC et des polyélectrolytes d'origine synthétique. La construction des films repose dans ce cas sur des interactions électrostatiques entre les groupements anioniques ester sulfates de surface des NCC et les charges cationiques portées par les chaînes de polymères. Dans leur article de 2005, Podsiadlo *et al.* décrivent la croissance de films multicouches sur substrat de silicium à partir de NCC extraits de fibres de coton associés au polymère poly(diallyldiméthylammonium chloride) (PDDA) (Podsiadlo *et al.* 2005). Par la suite, de nombreux films NCC/polycation ont été réalisés en utilisant différentes sources de cellulose telles que le tuniciér, l'eucalyptus ou la ramie en les associant à la poly(allyamine) (PAH), le polyéthylèneimine (PEI) et le PDDA. Des polymères d'origine

naturelle comme le chitosane, l'amidon cationique, le collagène et le xylane cationisé, qui ont la particularité de posséder des charges positives, ont également été utilisés (Tableau I-2).

L'autre stratégie pour l'obtention de films multicouches à base de NCC repose sur des interactions non électrostatiques de type liaisons hydrogène ou interactions de van der Waals. On peut citer comme exemple des films couche par couche à base de NCC et de xyloglucane, un biopolymère présenté plus haut (Jean *et al.* 2009, Cerclier *et al.* 2010, Cerclier *et al.* 2011, Cerclier *et al.* 2011, Cerclier *et al.* 2013). Il arrive dans certains cas que les deux types d'interactions entre en jeu. En effet, dans les films multicouches NCC/collagène, les liaisons hydrogènes semblent jouer un rôle prédominant par rapport aux liaisons électrostatiques (de Mesquita *et al.* 2011).

Enfin, il est possible de construire des films tout cellulose. On peut citer dans cette catégorie, le système NCC/microfibrilles de cellulose cationisées (CatMFC) qui fait figure d'exception car il constitue le seul exemple de film entièrement composé de nanoparticules de cellulose (Olszewska *et al.* 2013). Les microfibrilles de cellulose (MFC) sont le second type de nanoparticules extraites des fibres de cellulose et pouvant également être utilisées comme briques élémentaires pour l'élaboration de films multicouches. Contrairement aux hautement cristallins NCC, les MFC contiennent à la fois des régions amorphes et des régions cristallines les rendant nettement plus flexibles que ces derniers. Dans cette étude bibliographique, nous nous restreindrons à la présentation des films multicouches à base de NCC.



Figure I-14 : Microfibrilles extraites de la betterave homogénéisées au Manton Gaulin (H. Chanzy)

I.2.3. Tendances générales

I.2.3.1. Croissance des films

Un cycle de déposition correspond à l'adsorption successive d'une couche de NCC et d'une couche de polymère, autrement dit, d'une bicouche NCC/polymère. La notation (NCC/polymère)_n désigne un film multicouches constitué de n bicouches (NCC/polymère).

La croissance des films (NCC/polymère) est fortement influencée par le facteur de forme des NCC, la nature du polymère, et les paramètres physico-chimiques lors du dépôt. On note néanmoins des tendances générales qu'il convient de présenter dans cette partie.

Quel que soit le système étudié, on observe une croissance linéaire et illimitée aussi longtemps qu'il existe des interactions favorables entre les NCC et le polymère. Un exemple de croissance linéaire est présenté sur la Figure I-15. Dans cette étude, des films multicouches (NCC/Chitosane) et (NCC/PDDA) ont été construits jusqu'à 140 bicouches (Sui *et al.* 2010). L'épaisseur des films varie de quelques nanomètres pour un faible nombre de bicouches à 1 µm pour les nombres les plus élevés. On appelle incrément par bicouche le gain d'épaisseur obtenu après l'adsorption d'une bicouche (NCC/polymère). Cet incrément varie selon le système considéré et on trouve dans la littérature des valeurs d'incrément allant de 2 nm (Cranston and Gray 2006) à 39 nm (Kan and Cranston 2013). Pour définir de manière précise l'architecture d'un film multicouche, plusieurs paramètres doivent être évalués : l'épaisseur totale du film, l'épaisseur d'une bicouche ou incrément, les rugosités externes et internes, le pourcentage volumique ou massique en nanoparticules au sein des bicouches. Ces données peuvent être obtenues par de nombreuses techniques d'étude de surfaces telles que la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'ellipsométrie, la réflectivité des neutrons (NR), la microbalance à quartz avec dissipation (QCM-D) ou l'interférométrie à double polarisation (DPI).

I.2.3.2. Morphologie de surface

La Figure I-16 présente des images AFM de topographie de surface de films multicouches à base de NCC de coton (Figure A) et de tunicier (Figure B). On perçoit clairement l'influence du facteur de forme sur la topographie. Dans le cas d'un faible facteur de forme (coton), on observe une surface dense uniformément recouverte. Par contre, pour des nanocristaux plus long comme c'est le cas avec le tunicier, la couche de NCC est nettement moins dense et s'apparente plus à une pile de mikado.

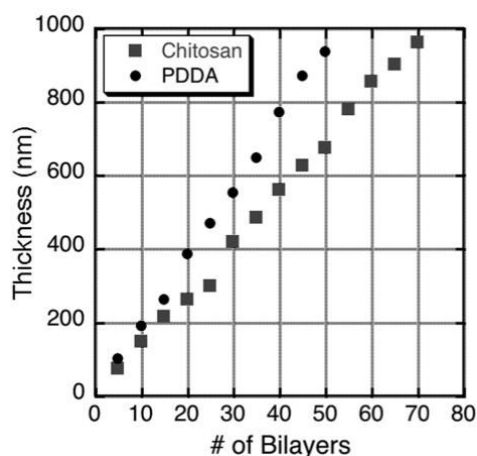


Figure I-15 : Epaisseur des films (NCC/Chitosane) et (NCC/PDDA) construits par le procédé layer-by-layer en fonction du nombre de bicouches (Sui et al. 2010)

En ce qui concerne la rugosité, elle est toujours de l'ordre de la dizaine de nanomètre pour les systèmes (NCC coton/polymère) et légèrement plus élevée pour les films (NCC tuniciér/polymère). Il a par ailleurs été montré que le mode de déposition influait sur la rugosité des films. Le spin coating produit des films de rugosité constante pour un nombre de bicouches croissant alors qu'on note une augmentation dans le cas du trempage (Cranston and Gray 2006, Jean et al. 2008). De plus, certains systèmes favorisant l'adsorption de doubles couches de NCC lors d'une étape d'adsorption ont des rugosités supérieures aux systèmes monocouches de NCC (Jean et al. 2009).

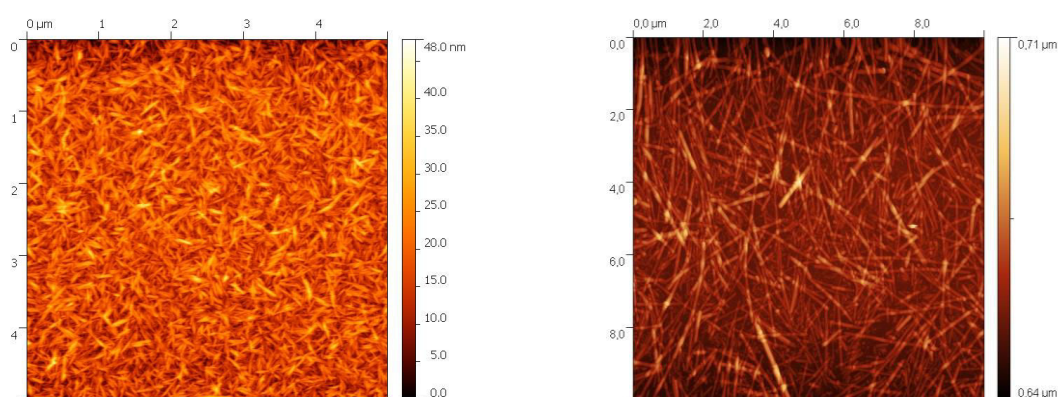


Figure I-16 : Topographie de films (PAH/NCC) déposés sur wafer de silicium composé d'une couche de PAH surmontée d'une couche de NCC provenant du coton A) et de tuniciér B).

I.2.3.3. Films orientés

De par leur anisotropie, les NCC apparaissent comme d'excellents candidats pour la construction de films orientés aux propriétés mécaniques et optiques accrues. Actuellement, on dénombre trois tentatives d'obtention de films multicouches à base de NCC orientés. La première vient tout naturellement de la fabrication de films par spin coating (Cranston and Gray 2006). Cette technique engendre des forces de cisaillement qui induisent une orientation radiale des NCC. Toutefois, aucune autre orientation ne peut être envisagée par cette méthode. La deuxième tentative se sert de la propriété d'auto-assemblage des NCC en phase chirale nématique (Figure I-17 - 1). En immergeant le substrat dans la partie inférieure (phase nématique) d'une suspension de NCC à 6,5 m/m %, Jean et al. ont pu transférer l'orientation des NCC sur la surface (Jean *et al.* 2008). Le résultat s'avère probant, toutefois l'orientation est limitée à des zones de taille inférieure au centimètre carré. La dernière tentative allie la propriété d'auto-assemblage des NCC avec leur anisotropie diamagnétique (Figure I-17 - 2). Cranston et al. ont observé un alignement des NCC en introduisant le substrat dans une suspension chirale nématique de NCC à 9 m/m % soumis à un champ magnétique de 7 T (Cranston and Gray 2006). L'axe du nématique s'oriente parallèlement au champ magnétique. Cependant, cette dernière stratégie demande des champs magnétiques extrêmement élevés ainsi que des temps de trempage extrêmement longs (24h).

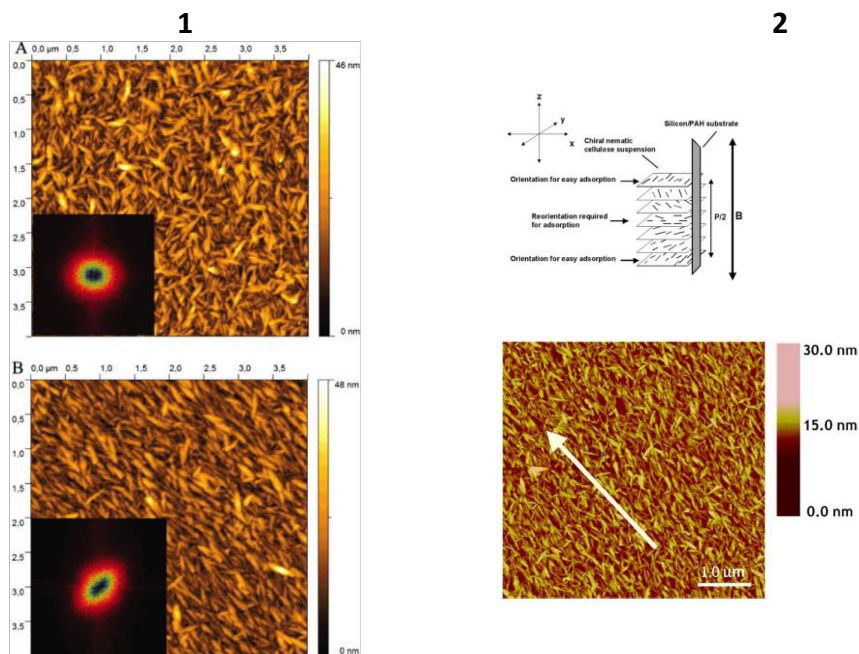


Figure I-17 : 1) Images de topographie en AFM et transformées de Fourier 2D correspondantes d'échantillons PEI/PASS/(PAH/h-NCC)₁ préparés à partir de la phase isotrope (A) et de la phase

anisotrope (B) d'une suspension de NCC (Jean et al. 2008). 2 Bas) Image de topographie en AFM d'un film (PAH/CNC)₁ préparé par immersion dans une suspension concentrée de CNC soumise à un champ magnétique de 7 T pendant 24h. La flèche indique l'alignement des CNC. 2 Haut) Schéma de l'orientation d'une phase chirale nématique de CNC (Cranston and Gray 2006).

I.2.4. Influences des paramètres physicochimiques sur la structure interne du film

L'architecture interne des films (NCC/polymère) dépend des propriétés intrinsèques des constituants, du type, de l'intensité et de la portée des forces d'interactions entre ces derniers, ainsi que des conditions expérimentales lors du dépôt. Il est ainsi possible en jouant sur les paramètres physico-chimiques de moduler la structure interne des multicouches. Dans cette partie, nous détaillerons quelques uns des paramètres clefs qui influencent de façon drastique les interactions NCC/polymère et par conséquent l'architecture finale des films.

I.2.4.1. Influence de la conformation de la chaîne de polymère

I.2.4.1.1. Cas des polymères chargés

D'après l'analyse des divers exemples de films multicouches à base de NCC et polymères, il apparaît clairement que la conformation de la chaîne de polymère gouverne l'adsorption des NCC.

Deux cas de figures peuvent être rencontrés :

- Les chaînes de polymère se trouvent dans une conformation étirée. Dans ce cas, les chaînes de polymères s'adsorbent en formant une couche fine et dense sur laquelle viendra se déposer une monocouche de NCC, caractérisée par une densité volumique en nanoparticules peu élevée. Cette situation se produit pour des polycations linéaires ayant des densités de charges importantes et/ou en solution à faible force ionique.
- Les chaînes de polymère adoptent une conformation en pelote. Ici, les chaînes de polymère s'adsorbent en couches beaucoup plus épaisses et gonflées qui favorisent l'adsorption d'une double couche de NCC, caractérisée par une densité en NCC plus élevée. Cette situation se produit pour des polymères branchés ou des polycations linéaires ayant des densités de charges faibles et/ou en solution à haute force ionique.

Ces deux cas de figure peuvent être illustrés par différentes études. Dans leurs travaux, Jean et al. et Moreau et al. rapportent l'absorption d'une double couche de NCC lorsque ceux-ci sont associés à du PAH en solution en présence de 1M NaCl (Jean et al. 2008) (Moreau et al. 2012). Les

incréments mesurés sont de l'ordre de 15-20 nm/bicouche. Des mesures de réflectivité des neutrons viennent appuyer ces observations et montrent que cette double adsorption se compose d'une première couche de NCC avec une densité volumique en nanoparticules de 50% sur laquelle vient s'ajouter une seconde couche, de densité moindre (25%) (Jean *et al.* 2008). L'adsorption de la première couche de NCC sur le PAH est favorisée par les interactions électrostatiques lors de la formation de complexes et par le relargage des contre ions. Due à la présence de sel dans la solution, les chaînes de PAH adoptent une conformation en pelote qui génère des boucles pouvant pénétrer la première couche de NCC et ainsi générer des charges cationiques disponibles pour l'adsorption d'une seconde couche de NCC. Cette deuxième adsorption est fortement attribuée au gain d'entropie dû au relargage des contre ions. Cette situation est illustrée sur la Figure I-18. Parallèlement aux interactions électrostatiques, des liaisons hydrogène inter et intracouches peuvent se développer sous l'action du séchage du film. Dans la majorité des cas, la construction de films multicouches repose sur une compensation de charges entre chaque dépôt. Si l'on considère une densité du PAH de $3,00 - 3,75 \text{ }^+e/nm^2$ (Cranston and Gray 2006), et celle des NCC de $0,5-0,6 \text{ }^-e/nm^2$, on perçoit bien que cette condition ne peut jamais être remplie pour les films (NCC/PAH). Cependant, même si il n'existe pas un rapport de charges stoechiométrique, une croissance est possible par une pseudo compensation de charges géométrique. Cette hypothèse avancée par Jean (Jean 2014) prend en considération la charge électrique des composants mais également leurs dimensions. Les NCC étant plus épais que les chaînes de polymères et de forme parallélépipédique, l'interaction avec le PAH se fera préférentiellement entre les chaînes et les groupements sulfates localisés sur une des faces des NCC, laissant la face opposée libre pour l'adsorption de la seconde couche de polycations.

Par opposition, lorsqu'une solution de PAH sans sel est utilisée, la répulsion entre les segments de chaînes promeut une conformation étirée et donc une couche fine et dense de polycations. Dans cette configuration, rencontrée dans le cas de multicouches (NCC/PAH 0 M NaCl) et (NCC/chitosane), les NCC viendront s'adsorber en simple couche via les interactions électrostatiques entre les groupements sulfates et les charges disponibles sur la chaîne de polymère (de Mesquita *et al.* 2010) (Moreau *et al.* 2012). Pour avoir un point de comparaison, l'incrément par bicouche mesuré dans le cas des films (NCC/PAH 0 M NaCl) est de 7-9 nm. Il est nettement inférieur à l'incrément de 15-20 nm trouvé précédemment avec une solution de PAH avec sel.

Ces deux exemples illustrent parfaitement l'influence de la force ionique sur la conformation de la chaîne de polymère et donc sur l'architecture interne des films à base de NCC. Nous avons également mentionné le fait que l'adsorption de doubles couches de NCC était favorisée par l'utilisation de polymère branché comme le PEI. Dans leur article, Kan and Cranston mesurent des

incréments de 39 nm par bicouche pour le système (NCC/PEI). Une telle valeur ne peut correspondre à des monocouches de NCC (Kan and Cranston 2013).

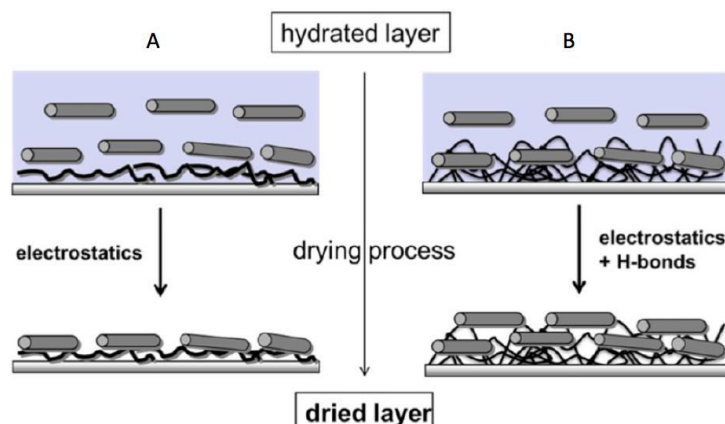


Figure I-18 : Représentation schématique du processus d'adsorption des NCC (cylindres gris) sur une monocouche de PAH (segments noirs) préparée à partir d'une solution de polycation A) sans ajout de sel B) avec ajout de 1M NaCl. Sans sel, les chaînes de PAH s'adsorbent dans une configuration étirée alors qu'en présence de sel, elles s'adsorbent dans une conformation en pelote. Après l'étape de séchage, les NCC s'adsorbent en monocouche A) ou en bicouche B) (Moreau et al. 2012).

I.2.4.1.2. Le cas des interactions non électrostatiques

Comme stipulé précédemment, il est possible de construire des films multicouches à base de NCC par le biais d'autres types d'interactions que les interactions électrostatiques. Dans plusieurs articles (Cerclier *et al.* 2010, Cerclier *et al.* 2011, Cerclier *et al.* 2013) (Jean *et al.* 2009), les NCC ont été associés au xyloglucane. Il a été démontré que, pour ce type de multicouches, la concentration de la solution de xyloglucane est un paramètre crucial (Cerclier *et al.* 2010). A haute concentration, c'est-à-dire en régime enchevêtré et semi dilué, la croissance atteint un plateau après 2 ou 4 bicouches, alors qu'on observe une croissance infinie pour de faibles concentrations (régime dilué non enchevêtré). A faible concentration, les chaînes de xyloglucane adoptent une conformation étirée et peuvent ainsi interagir avec les couches inférieures et supérieures de NCC (Figure I-19). A l'inverse, aux fortes concentrations, les chaînes de XG adoptent une conformation en pelote et une plus grande quantité de chaînes vient s'adsorber. La probabilité pour qu'une chaîne de polymère interagisse avec la couche inférieure et supérieure à la fois, est nettement plus faible. Pour ce système, l'adsorption des NCC se présente sous la forme d'une simple couche de 7-9 nm d'épaisseur et de densité 45 v/v % (Jean *et al.* 2009). Cependant, on trouve dans la littérature, un exemple où la couche de NCC possède un incrément de 16,4 nm (Cerclier *et al.* 2011) suggérant plus une double adsorption. Toutefois, cette différence pourrait être due au mode de dépôt utilisé (spin coating) qui produit des films moins stratifiés.

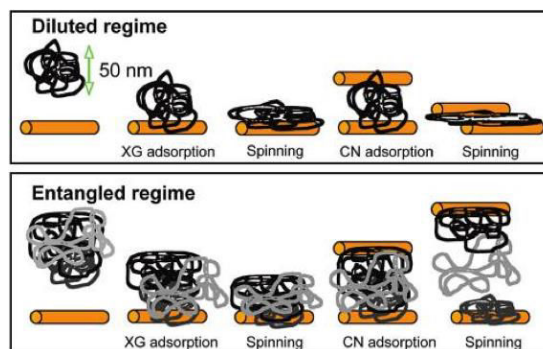


Figure I-19 : Représentation schématique de l'interaction entre les chaînes de xyloglucane et les NCC en fonction de la concentration de la solution de XG (Cerclier et al. 2010)

I.2.4.2. Influence du séchage

L'introduction d'une étape de séchage intermédiaire entre chaque couche apparaît comme un paramètre crucial pour l'obtention de films multicouches (NCC/polymère). Une étude poussée (Moreau *et al.* 2012) montre qu'en l'absence de séchage la construction des films dépend fortement d'autres paramètres tels que la concentration en sel de la solution de polyélectrolytes, la concentration de la suspension de NCC, et dans une moindre mesure du temps de trempage. A titre d'exemple, en l'absence de séchage intermédiaire et en utilisant une solution de PAH à 1M NaCl, la construction des films échoue quelle que soit la valeur des autres paramètres. Par contre, avec les mêmes conditions de départ et en introduisant une étape de séchage intermédiaire, on constate une croissance linéaire.

Le séchage intermédiaire produit des films plus épais et d'aspect plus homogène présentant d'intenses couleurs d'interférences (Moreau *et al.* 2012). On attribue ces différences d'épaisseur à la formation d'un réseau de liaisons hydrogène formé lors de l'évacuation des molécules d'eau qui donnerait plus de cohésion inter- et intracouches.

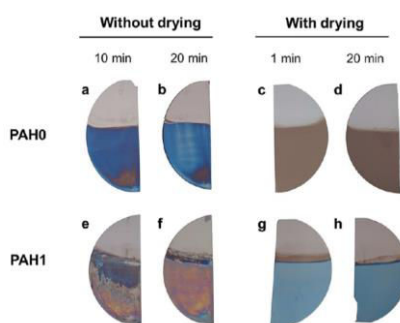


Figure I-20 : Photos de films (PAH/NCC)₈ construits avec des solution de PAH à 0 M NaCl (a-d) et 1 M NaCl (e-h) avec des temps de trempage de 1min (c,g), 10 min (a,e) et 20 min (b,d,f,h) (Moreau et al. 2012).

I.2.4.3. L'influence du temps de trempage

La durée d'immersion du substrat ne semble pas avoir d'influence majeure sur l'obtention des films. Généralement, les temps de trempage sont choisis de façon empirique (10 - 20 min) afin de permettre une adsorption en deux étapes : une première adsorption extrêmement rapide (quelques secondes) des NCC, suivie d'une étape de réarrangement, de relaxation et de packing. L'immersion d'un wafer de silicium recouvert d'une couche de PEI dans une suspension de NCC pour uniquement quelques secondes, conduit à des surfaces densément couvertes en NCC, mettant en exergue la rapidité du processus d'adsorption des NCC (Podsiadlo *et al.* 2007). Plusieurs exemples tendent à prouver que le temps n'influe pas sur la structure des films : Jean *et al.* ont obtenu des croissances et des structures internes identiques (double couche de NCC) pour des temps d'immersion de 5, 10 ou 15 min (Jean *et al.* 2008). De même, de Mesquita *et al.* trouvent des incréments similaires pour le système (NCC/chitosane) avec des temps de 5 ou 10 min (de Mesquita *et al.* 2010).

I.2.4.4. Influence de la concentration de la suspension de NCC

L'influence de la concentration de la suspension de NCC semble dépendre d'autres paramètres comme la présence d'une étape de séchage intermédiaire. Pour la construction de films (NCC/PAH) par dip coating, on ne constate un effet de la concentration en NCC uniquement si aucune étape de séchage intermédiaire n'est introduite (Moreau *et al.* 2012). L'incrément par bicouche passe de 7-9 nm à 15-19 nm quand la concentration passe de 0,5 % m/m à 3,5 % m/m. A l'inverse, lorsqu'on applique une étape de séchage intermédiaire, on ne constate pas d'augmentation significative de l'épaisseur avec la concentration en NCC.

I.2.5. Détermination des propriétés mécaniques des films NCC/polymères

Bien que de nombreuses études aient été menées pour étudier les propriétés mécaniques des NCC (Habibi *et al.* 2010), très peu ont porté sur l'étude des propriétés mécaniques des films multicouches à base de NCC. Toutefois, la connaissance de ces dernières est primordiale pour de potentielles applications dans le domaine des matériaux.

I.2.5.1. Tests conventionnels

La détermination des propriétés mécaniques par les méthodes conventionnelles de traction nécessite l'obtention de films autosupportés ce qui représente une difficulté technique. En effet, étant donné qu'une force d'interaction entre le substrat et le film est indispensable pour la construction des films, il n'est pas toujours aisé de les détacher du substrat. Par ailleurs, une épaisseur minimale de l'ordre du micromètre est requise pour pouvoir manipuler les films, ce qui sous-entend un nombre important de bicouches et par conséquent de longues et harassantes journées de labeur au laboratoire. Il existe néanmoins plusieurs stratégies pour obtenir des films autosupportés, comme l'utilisation d'un substrat de silicium rendu hydrophobe par dépôt d'octadécyltrichlorosylane. Le seul exemple de mesure du module d'Young par test de traction a été réalisé par Podsiadlo *et al.* (Podsiadlo *et al.* 2007) sur un film (PAH/NCC de tunicier) à 0% d'humidité relative. Ce film poreux de 1 μm d'épaisseur présente un module d'Young de 6 GPa et une contrainte à la rupture de 110 MPa (Figure I-21).

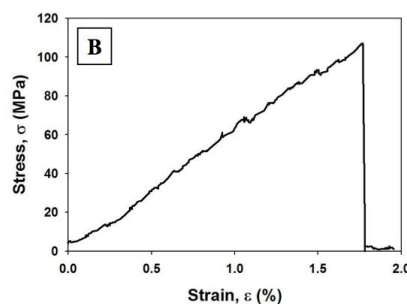


Figure I-21 : Courbe contrainte-déformation typique d'un film autosupporté (PAH/NCC) (Podsiadlo *et al.* 2007)

I.2.5.2. SIEBIMM

Pour pallier la difficulté d'obtention de films autosupportés, la technique SIEBIMM (Strain induced elastic buckling instability for mechanical measurements) peut être utilisée pour mesurer le module d'Young de films d'épaisseur nano- ou micrométrique. Inventée par Stafford en 2005, elle consiste à déposer un film mince sur un substrat mou auquel on applique une faible déformation en compression (Stafford *et al.* 2004, Stafford *et al.* 2005). Sous la contrainte imposée, le film va flamber présentant une surface ridée dont on pourra mesurer la longueur d'onde de flambage et remonter au module d'Young du film. De plus amples détails concernant cette technique sont apportés dans la partie matériels et méthodes. Kan and Cranston (Kan and Cranston 2013) ont appliqué cette technique à des films (NCC/PEI). Des valeurs de 16, 12 et 3,5 GPa ont été mesurées à 30, 42 et 64 % d'humidité (Figure I-22). Cette étude montre que l'épaisseur du film n'influe pas sur les propriétés mécaniques. Par contre l'humidité réduit de beaucoup ces dernières. Cette dégradation est

probablement due au caractère très hygroscopique du PEI et peut-être aussi des NCC dans une moindre mesure.

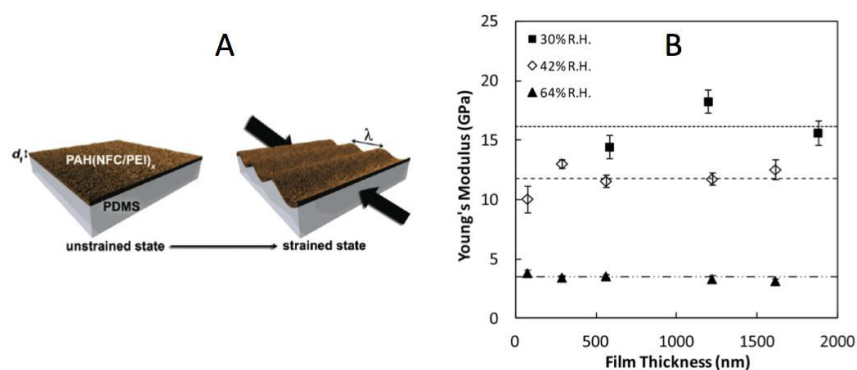


Figure I-22 : A) Représentation schématisée du phénomène de flambage observé pour un film multicouche composé de microfibrilles de cellulose (CNF) et de polyéthylèneimine (PEI) déposés sur une couche de PAH sur un substrat mou de PDMS. L'épaisseur du film, d_f , ainsi que la longueur d'onde de flambage, λ , sont indiquées sur le schéma (Cranston et al. 2011). B) Module d'Young de films (NCC/PEI) en fonction de l'épaisseur déterminé par strain elastic buckling instability for mechanical measurements (SIEBIMM) (Kan and Cranston 2013)

I.2.5.3. Brillouin light scattering

La diffusion Brillouin de la lumière est une autre technique qui peut être utilisée sur les films sans nécessité de les détacher du substrat pour mesurer les constantes élastiques à un niveau microscopique et dans des directions spécifiques (Sui et al. 2010). Par cette technique, Sui et al ont pu montrer que comparativement à des films constitués uniquement de polymères, la présence de NCC augmente les constantes élastiques dans le plan pour des films (NCC/chitosane) et (NCC/PDDA) d'un facteur de 2 et 3, respectivement. La constante élastique normale augmente de 50% dans le cas des films (PDDA/NCC) mais pas dans le cas des films (NCC/chitosane). Dans le cas des films (PDDA/NCC), l'interface entre le polymère et les NCC semble être plus diffuse avec des nanocristaux qui ne sont plus uniquement confinés dans le plan mais pénètrent également dans le plan de la couche de polymères du dessus, conduisant ainsi à un meilleur transfert de charge entre les couches. Dans le cas des films (NCC/chitosane), l'interface doit être plus stratifiée. Par ailleurs, en augmentant, le nombre de bicouches la raideur augmente plus rapidement dans le plan du film que perpendiculairement au plan.

I.2.5.4. Propriétés des films multicouches à base de CNC

Lorsque les films sont construits sur des substrats réfléchissant comme les wafers de silicium, et pour une certaine épaisseur, les films (CNC/polymère) présentent des couleurs d'interférences qui dépendent de l'angle d'observation (Figure I-20) (Cranston and Gray 2006, Cerclier *et al.* 2011, Cerclier *et al.* 2011, Dammak *et al.* 2013). Ces couleurs proviennent d'interférences entre les rayons lumineux réfléchis à l'interface air/film et film/substrat. Cette propriété nous montre que la rugosité des films est suffisamment faible pour permettre la séparation des différentes couleurs du spectre de la lumière blanche. La couleur des films peut être contrôlée par réflectivité optique (Cranston and Gray 2006) et dépend à la fois de l'épaisseur et de l'indice de réfraction moyen du film. Cette propriété a été utilisée pour préparer des détecteurs enzymatiques pour contrôler l'activité d'enzymes capables d'hydrolyser la biomasse dans les processus de production de bioéthanol (Cerclier *et al.* 2011). En effet, lorsque les enzymes cellulases sont déposées sur des films minces (CNC/XG), présentant initialement d'intenses couleurs, la dégradation enzymatique génère localement une diminution de l'épaisseur totale du film et par conséquent un changement de couleur visible à l'œil nu (Figure I-23). Ce test enzymatique qualitatif est simple, rapide et 150 fois plus sensible que les tests conventionnels (Cerclier *et al.* 2011). De façon similaire, des films (CNC/xylane cationisé) ont été fabriqués pour la détection de l'activité des xylanases. Cependant, dans ce cas-ci, la méthode n'est guère plus sensible que les tests colorimétriques couramment utilisés.

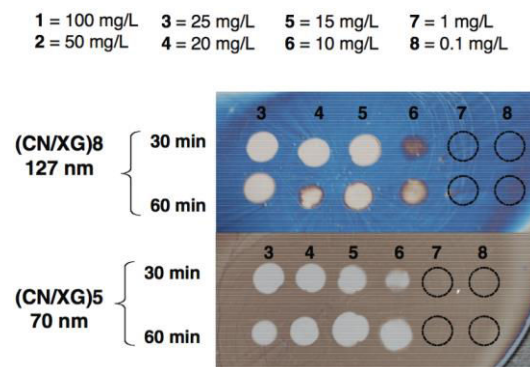


Figure I-23 : Tests de dégradation enzymatique de films (NCC/XG)5 et (NCC/XG)₈ après 30 et 60 min de réaction pour des concentrations décroissantes en enzyme indiquées sur la figure (Cerclier *et al.* 2011).

Il est également possible de générer des surfaces antiréfléctives en déposant des multicouches (NCC/polymère). Théoriquement, un revêtement antiréfléctif doit répondre à deux conditions : l'indice de réfraction du film doit être égal à $(n_s \times n_a)^{0.5}$ avec n_a et n_s les indices de réfraction de l'air et du substrat et l'épaisseur du film doit être égale à $\lambda/4$, avec λ , la longueur d'onde de la lumière incidente. Si l'on considère un substrat de verre, d'indice de réfraction 1,5 ; cela donne un indice de réfraction du film de 1,22. Cette condition peut être remplie en utilisant des NCC de facteur de forme élevée comme le tunicier car ils génèreront des structures poreuses d'indice de

réfraction avoisinant les 1,22. Podsiadlo et al. ont pu créer de tels revêtements en déposant des films multicouches (NCC/PEI) sur des lames de verre (Podsiadlo *et al.* 2007). Pour un nombre optimum de bicouches, la transmittance atteint quasiment 100% avec un indice de réfraction de 1,28 à $\lambda = 532$ nm.

I.3. Vers une nouvelle génération de films multicouches hybrides à base de NCC

I.3.1. Films multicouches hybrides organiques/inorganiques nanocristaux/nanoplaquettes

I.3.1.1. La nacre synthétique

Il existe dans la nature des exemples de biomatériaux organique/inorganique présentant d'incroyables propriétés mécaniques. C'est le cas notamment de la nacre et des os. La nacre est un des constituants de la coquille de certains mollusques qui leur donnent un aspect irisé (Figure I-24-B). Elle est biosynthétisée par le manteau des mollusques et est composée d'une juxtaposition régulière de couches de tablettes d'aragonite (CaCO_3) de 0,5 μm , soudées par un ciment organique formé de protéines de 20 nm. Cet arrangement dense qualifié de « briques et mortier » (Figure I-24 - A) confère à la nacre de bonnes propriétés mécaniques. D'un point de vue matériau, la nacre naturelle peut être assimilée à un film multicouche composé de couches de tablettes d'aragonite et de protéines. C'est ce qui a poussé Tang et al. à mimer la nacre naturelle en fabriquant un film multicouche alternant des couches de plaquettes d'argile (montmorillonite) et de polymères synthétiques (PDDA) (Tang *et al.* 2003). Les deux constituants du multicouches présentent une force d'attraction mutuelle due aux interactions électrostatiques entre les charges négatives de la montmorillonite (MTM) et les charges positives du PDDA auxquelles s'ajoutent des interactions de van der Waals. Des observations de surface en AFM, ainsi que de coupes transversales en MEB, révèlent pour ce système artificiel l'aspect briques et mortier de la nacre naturelle. En effet, les nanoplaquettes de MTM sont orientées parallèlement à la surface du substrat avec des chaînes de polymères qui les soudent ensembles et viennent également s'intercaler entre elles.

Les propriétés mécaniques de films (MTM/PDDA) autosupportés ont été évaluées en effectuant des tests de traction classique. Le module d'Young mesuré varie entre 9 et 13 GPa pour des films de 50 à 200 bicouches, ce qui est comparable à la nacre naturelle. La contrainte à la rupture oscille quant à elle de 95 à 109 GPa, approchant les valeurs trouvées pour l'os lamellaire.

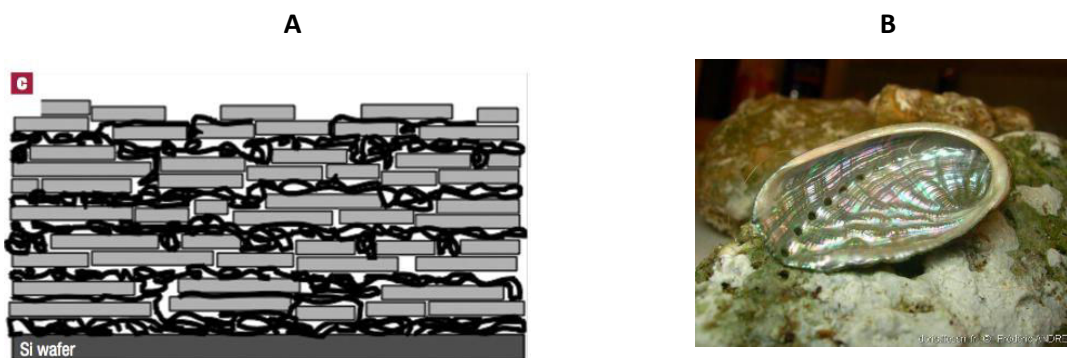


Figure I-24 : A) Schéma de la structure briques et mortier de la nacre synthétique (Tang et al. 2003).
B) Nacre naturelle

I.3.1.2. Autres exemples de la littérature

Les travaux de Tang et al. sur la nacre artificielle sont les plus cités dans la littérature. On trouve néanmoins des exemples antérieurs de films multicouches plaquettes d'argiles/polymères synthétiques. Lvov et Ariga (Lvov et al. 1996, Ariga et al. 1999) ont construits des films multicouches en associant des plaquettes de montmorillonite à du PEI ou à du PDDA. Les deux types de films présentent des croissances linéaires avec des incréments par bicouches de 3,3 nm et 3,6 nm pour les systèmes MTM/PEI et MTM/PDDA respectivement. Les deux films ont la structure de « briques et mortier » typique de la nacre. Les auteurs ont constaté que la concentration de la suspension de montmorillonite était un paramètre clef pour l'obtention de monocouches de plaquettes. A trop forte concentration, les nanoplaquettes de MTM ne se déposent pas de façon horizontale sur les chaînes de PEI mais forment des structures beaucoup plus complexes laissant supposer la formation d'un gel. On constate également dans ses films la présence de défauts dus à une mauvaise délamination des montmorillonites. Les films multicouches intégrant des plaquettes peuvent également être construits par spin coating. Des films multicouches polyvinyl alcool (PVA)/MTM construits par spin coating présentent une meilleure stratification avec des plaquettes mieux ordonnées que ceux construits par dip coating (Vozar et al. 2009). Une revue sur les systèmes multicouches plaquettes/polymères donnera plus d'information sur ces systèmes (Podsiadlo et al. 2009).

Outre les excellentes propriétés mécaniques mesurées sur ces films hybrides, ils présentent également des propriétés barrières accrues par rapport à des films organiques. La présence des plaquettes empêche la diffusion à travers les défauts qui est le mécanisme primaire de diffusion de gaz. En déposant un film (MTM/PDDA) de 200 nm d'épaisseur sur une membrane en polyéthylènetéréphtalate, Kotov et al. ont pu divisé par 6,6 le taux de perméation de l'oxygène tout

en conservant un taux de perméation pour la vapeur d'eau identique (Kotov *et al.* 1998). Ces recherches ont montré l'importance des films hybrides qui combinent les propriétés des particules organiques et des particules inorganiques. Plus récemment, des films (vermiculite/PEI) de 164 nm, comportant 96 m/m % de plaquettes et étant transparents à 95%, ont montré un taux de perméation à l'oxygène d'un ordre de grandeur inférieur au même système construit avec des plaquettes de MTM (Priolo *et al.* 2012). Ces films présentent par ailleurs une meilleure perméation à la vapeur d'eau.

I.3.2. Films à base de nanoplaquettes et polysaccharides

I.3.2.1. Plaquettes/cellulose

L'association de nanoplaquettes à de la cellulose, qu'elle soit sous forme de microfibrille ou de polymère, pour former des films hybrides, a déjà fait l'objet de plusieurs études. Dans tous les exemples cités par la suite, le mode de fabrication est l'évaporation par solvant et non la méthode couche par couche. Ces exemples nécessitent néanmoins d'être présentés car ils possèdent une structure finale stratifiée similaire à celle obtenue par la méthode de déposition couche par couche.

Des films transparents et flexibles de cellulose et de MTM ont été obtenus par évaporation d'une solution LiOH/urée/cellulose (LUC) dans laquelle étaient dispersées les nanoplaquettes (Yang *et al.* 2014). Les films ont une structure régulière stratifiée de plaquettes de MTM dans une matrice de chaînes de cellulose. La présence de plaquettes par rapport à des films LUC augmente le module d'Young de 3,4 à 5,1 GPa et la tension à la rupture de 116 à 161 MPa. Dans un second exemple, des nanoplaquettes ont été associées à des nanofibrilles de cellulose pour former des films plus hydrophobes et donc ayant un angle de contact plus élevé (Wu *et al.* 2014). En jouant sur le ratio MTM/carboxyméthyle cellulose (700kg/mol CMC), Das *et al.* ont pu produire des films hybrides flexibles de large surface, d'architecture modulable et présentant des propriétés ignifuges (Das *et al.* 2013). L'ajustement de la périodicité des couches dures et molles influence fortement les propriétés mécaniques et permet de trouver un optimum de composition. Aussi, ont-ils prouvé que contrairement à ce qui était pensé, réduire la fraction de montmorillonite améliorerait la ductilité et la dissipation d'énergie à la fracture, permettant ainsi d'obtenir des valeurs de résistance à la traction, déformation à la rupture et ténacité plus importantes. Avec un rapport 60/40 en masse de CMC et MTM, un module d'Young de 24,6 GPa et une tension à la rupture de 251 MPa ont été mesurés. Les valeurs trouvées dans cette étude sont les plus hautes jamais rapportées pour des systèmes hybrides de nacre artificielle.

Enfin, en créant un système ternaire associant la MTM, les nanofibrilles de cellulose et des chaînes de polyvinyl alcool, Wang et al. ont créé des films minces présentant une meilleure résistance à la fatigue, supérieure à la nacre naturelle (Figure I-25) (Wang *et al.* 2014).

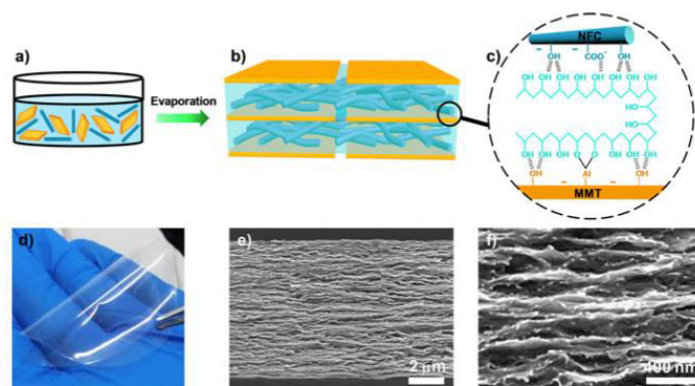


Figure I-25 : (a) Représentation schématique d'une dispersion de plaquettes de montmorillonite (MTM), de microfibrilles de cellulose (NFC) et de PVA qui ont été assemblés pour former un film de nacre artificiel par évaporation. (b) Schéma structural du film (c) MTM anionique et NFC cationique interconnectées par du PVA par le biais de liaisons hydrogène ainsi que par des liaisons Al-O-C. (d) Photo de nacre artificielle montrant la transparence des films. (e) Morphologie de la section transversale présentant un arrangement stratifié. (f) Image MEB de la distribution homogène des NFC (points blancs) (Wang *et al.* 2014)

I.3.2.2. Plaquettes/xyloglucane

Dans tous les exemples cités précédemment, l'humidité reste un problème majeur pour conserver de bonnes propriétés mécaniques. L'adhésion interfaciale entre la matrice de polymère et les plaquettes reposant sur des interactions ioniques, celle-ci se voit modifiée par la présence de nouveaux contre-ions dans le système. Pour pallier ce problème, Kochumalayil et al. ont eu l'idée de créer des films en associant aux nanoplaquettes de montmorillonite le xyloglucane (Kochumalayil *et al.* 2013) (Figure I-26). Ces films transparents de structure similaire à la nacre présentent de bonnes propriétés mécaniques même à fort taux d'humidité car le xyloglucane interagit fortement avec les plaquettes y compris dans un environnement très humide. Pour un pourcentage en MTM de seulement 20 % m/m, des modules d'Young de 11,6 et 6,8 GPa pour des échantillons conditionnés respectivement à 50 et 93 % d'humidité et des contraintes à la rupture de 123 et 81 MPa ont été mesurés.

Pour améliorer encore plus la résistance à l'humidité de ces films, Kochumalayil et al. ont dans un second article réalisé les mêmes films mais en utilisant cette fois du xyloglucane oxydé (OXG) (Kochumalayil *et al.* 2013). Après l'oxydation, les ramifications des chaînes de xyloglucane présentent des groupements aldéhydes susceptibles de former des liaisons hémiacétales avec les groupements

hydroxyles des plaquettes ou des chaînes voisines de xyloglucane. Les liaisons covalentes internes du multicouches (MTM/OXG) conduisent à un module d'Young de 30 GPa à 50% d'humidité relative contre 13,7 GPa pour un film (MTM/XG) (Figure I-27). A 90% d'humidité relative, un module d'Young de 21 GPa est encore mesuré.

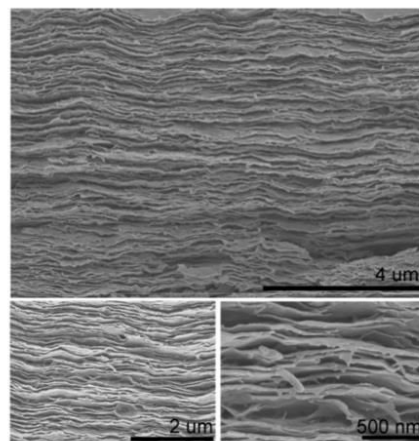


Figure I-26 : Cliché de microscopie électronique à balayage de la section transversale d'un film biomimétique (XG/MTM) (Kochumalayil et al. 2013)

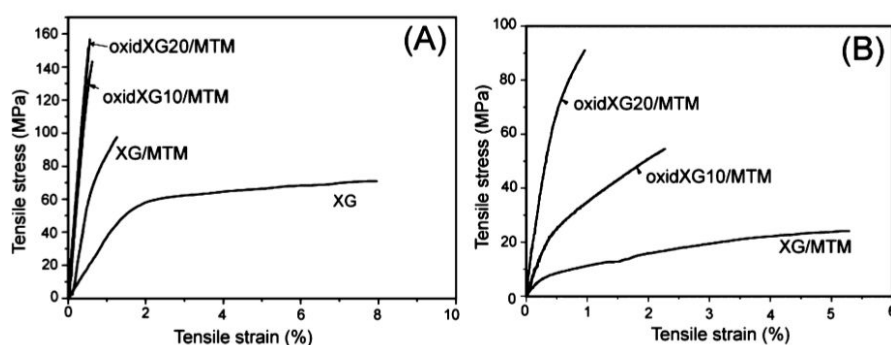


Figure I-27 : Courbe contrainte déformation d'un film biomimétique (OXG/MTM) conditionné à 50% RH (A) et 90% RH (B) à 23°C. Les désignations oxidXG10 et oxidXG20 réfère à la quantité stochiométrique de périodate utilisé pour l'oxydation des XG (Kochumalayil et al. 2013)

I.3.3. Une nanoparticule hexagonale cationique : la gibbsite

I.3.3.1. Structure chimique

Pour ce travail de recherche, nous avons souhaité fabriquer des films multicouches hybrides en associant aux NCC un autre type de nanoparticule anisotrope et inorganique : notre choix s'est porté sur les nanoplaquettes de gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (Figure I-28). La raison de ce choix est double. Tout d'abord, ces nanoparticules présentent une charge positive et donc peuvent interagir via des

interactions électrostatiques avec les NCC. Dans un deuxième temps, après synthèse, les nanoplaquettes sont parfaitement individualisées et ne nécessitent pas d'être exfoliées, une procédure qui conduit souvent à une grande dispersité dans l'épaisseur des nanoparticules. Les suspensions aqueuses de nanoplaquettes de gibbsite (GN) sont obtenues par traitement hydrothermal d'alkoxydes d'aluminium à 85°C (van der Beek and Lekkerkerker 2004). La température de synthèse est importante car pour des températures plus élevées, il se forme non pas de la gibbsite, mais des cristaux de boehmite $\text{AlO}(\text{OH})$ en forme d'aiguilles (Philippe *et al.* 1994).

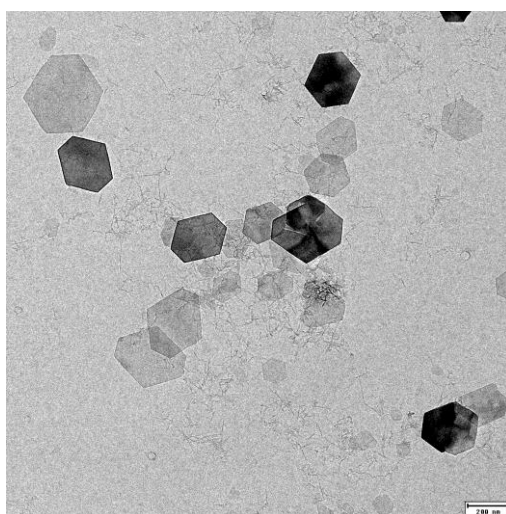


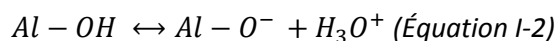
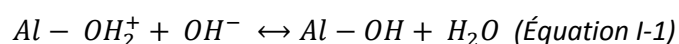
Figure I-28 : Cliché MET d'une suspension de plaquettes de gibbsite. La barre d'échelle représente 200 nm (J.L Putaux)

I.3.3.2. Structure cristallographique

Les plaquettes de gibbsite sont constituées d'un empilement de feuillets d'octaèdres d'hydroxyde d'aluminium. Chaque octaèdre est formé d'un ion Al^{3+} de degré d'oxydation +III lié à 6 ions hydroxydes de charge -I. La structure cristalline des plaquettes est monoclinique. Chaque hydroxyde n'est lié qu'à deux ions aluminium et un tiers des octaèdres ne possèdent pas d'ion aluminium en leur centre. Le feuillet qui en résulte est électriquement neutre ($+3/6 - 1/2 = 0$. Charge +3 pour les atomes d'aluminium qui se répartissent sur trois liaisons avec les hydroxydes. Charge -1 pour les hydroxydes liés à deux atomes d'aluminium).

I.3.3.3. Charges de surfaces des nanoplaquettes de Gibbsite

Quand la gibbsite est dispersée dans l'eau, la surface des plaquettes va se charger selon les réactions suivantes (Wierenga *et al.* 1998) :



Pour un pH inférieur au point isoélectrique, les nanocristaux de gibbsite seront chargés positivement selon la réaction 1. Pour un pH supérieur au point isoélectrique, la réaction 2 entraînera une charge de surface négative. Par ailleurs, de par sa structure cristallographique, le point isoélectrique des coins diffère de celui des faces, engendrant ainsi une répartition non homogène des charges de surfaces. Wierenga *et al.* ont déterminé les points isoélectriques des coins et des faces par titration potentiométrique. Il s'est avéré que le point isoélectrique des coins était situé à pH = 7 et celui des faces à pH = 10.

Expérimentalement, on constate que pour des pH ≥ 9 , les suspensions de GN ne sont pas stables et les nanoplaquettes flocculent. En dessous, elles présentent une bonne stabilité colloïdale et sont chargées négativement. Par ailleurs, à pH = 7, les charges seront localisées préférentiellement sur les faces alors qu'elles seront localisées sur les coins à pH = 4. Pour des pH très acides, les nanoparticules présentent des formes irrégulières probablement dues à une dissolution partielle des cristaux.

Il est possible d'augmenter la stabilité des suspensions de GN en ajoutant des ions Al_{13} , produit par l'hydrolyse de l'aluminium chlorohydrate, $(Al_2(OH)_5Cl \cdot 2-3 H_2O)$ (van Bruggen *et al.* 1999). L'adsorption des ions Al_{13} en surface accroît la charge, favorisant ainsi une meilleure stabilité (van der Kooij and Lekkerkerker 1998).

Comme les suspensions de nanocristaux de cellulose, les suspensions de nanoplaquettes de gibbsite forment des phases cristal liquide (Figure I-29). Les suspensions de plaquettes de gibbsite présentent toutes les phases des cristaux liquides à savoir : phase isotrope, nématique, colonnaire et smectique. L'étude des transitions de phases des plaquettes de gibbsite a fait l'objet de nombreuses recherches (van der Kooij *et al.* 2000, van der Beek and Lekkerkerker 2004).

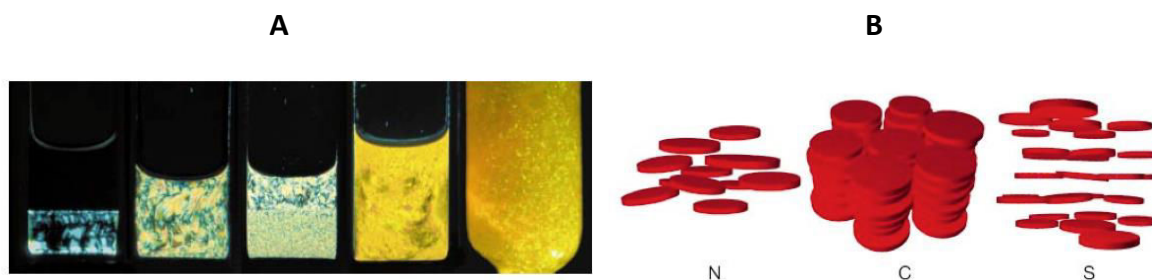


Figure I-29 : A) Photographie entre polariseurs croisés de tubes contenant des suspensions de GN à différentes concentrations. Les zones noires correspondent aux phases isotropes et les colorées aux phases nématiques et colonnaires. B) Schéma représentatif de la structure des trois classes de cristaux liquides pour des particules en forme de disque : phase nématique (N), phase colonnaire (C), phase smectique (S) (van der Kooij et al. 2000)

I.3.3.4. Films multicouches à base de gibbsite ???

A notre connaissance, il n'apparaît dans la littérature aucun exemple de films multicouches construits par le procédé couche par couche intégrant des nanoplaquettes de gibbsite. On trouve néanmoins deux exemples de films composites à base de nanoplaquettes de gibbsite. En utilisant, la technique de déposition électrophorétique, Lin et al. ont élaboré des films à base de PEI et de gibbsite recouverte d'une fine couche de silica sol-gel (Lin *et al.* 2010).

En encapsulant les plaquettes de gibbsite dans des particules de latex, Ali et al. peuvent contrôler la direction des particules et ainsi obtenir des films composites anisotropes (Ali *et al.* 2009).

Chapitre II : Matériel, méthodes et techniques de caractérisation

II. Chapitre II : Matériel, méthodes et techniques de caractérisation

II.1. Matériel et méthodes

II.1.1. Préparation des nanocristaux de cellulose de coton

Les suspensions de nanocristaux de cellulose sont préparées selon un protocole similaire à celui de Revol et al. (Revol *et al.* 1992). Il se compose de trois étapes successives : l'hydrolyse à l'acide sulfurique, la purification et l'individualisation des nanocristaux par sonication. A la suite de ces trois étapes, la teneur en NCC des suspensions est déterminée par siccité et celles-ci peuvent être concentrées par ultrafiltration. Les linters de coton utilisés proviennent de la société Buckeye cellulose corporation.

L'hydrolyse est effectuée avec un volume de 840 mL d'une solution d'acide sulfurique à 65% massique obtenue par l'ajout goutte à goutte de 420 mL d'acide concentré dans 420 mL d'eau distillée. La réaction étant très exothermique, l'eau distillée est introduite dans un ballon tricol lui-même placé dans un bain de glace. Une fois la solution obtenue, le ballon est placé dans un bain thermostaté afin d'atteindre une température de 60 °C. Une fois la température stabilisée, les fibres de coton (60g) sont introduites dans la solution acide. Le contenu du ballon est soumis à une vive agitation par un bras mécanique car un fort cisaillement est indispensable. Après 30 minutes, l'hydrolyse est stoppée par ajout de 450 g de glace.

Afin d'éliminer l'acide sulfurique en excès, la suspension est centrifugée une première fois pendant 20 min à 11 200 tr/min (soit 20336 g) à l'aide de la centrifugeuse 6K15 de Sigma. Le surnageant constitué par l'acide est éliminé alors que le culot est redispersé dans H₂O pour être ensuite centrifugé de nouveau pendant 15 min. cette opération est répétée deux fois. A la dernière centrifugation, le culot est redispersé dans de l'eau distillée puis introduit dans une membrane de dialyse 14 000 kDa (Carl Roth GmbH). Le bain de dialyse est changé trois fois par jour jusqu'à ce que la conductivité du bain égale celle de l'eau distillée.

Après dialyse, la suspension de NCC est soniquée (Branson model 450) deux fois 3 minutes par volume de 200 mL à 2% m/m environ. Afin d'éviter un échauffement qui pourrait éroder les

nanocristaux, la suspension est placée dans un bain de glace. L'individualisation des NCC est observée par une augmentation de la transparence de la suspension.

Malgré la sonication, de petits agrégats peuvent persister dans la suspension. Ils sont éliminés par filtration sur des membranes en nitrate de cellulose, de diamètre de pores 5 puis 1 μm .

Il convient d'effectuer une mesure de siccité afin de déterminer le pourcentage massique en NCC de la suspension. La suspension obtenue après hydrolyse a généralement une teneur en NCC de l'ordre de 2 à 3% m/m. Nous utiliserons des suspensions plus concentrées (3,6% m/m) pour la fabrication des multicouches. Pour les obtenir, nous avons eu recours à une cellule d'ultrafiltration (Millipore – Ultrafiltration Discs) munie d'une membrane 10 000 kDa. Le pH des suspensions utilisées est de 2,3.

Les suspensions doivent être conservées à 4°C afin de limiter le risque de contamination. Par ailleurs, quelques millilitres de chloroforme par litre de suspension sont introduits pour réduire encore ce risque.

II.1.2. Préparation des nanocristaux de cellulose de tunicier

Nous partons d'une préparation de tunicier lavé et blanchi dont la teneur en masse se situe aux alentours de 1% m/m. L'hydrolyse du tunicier est similaire dans le principe et la méthode, à celle des linters de coton mais les paramètres utilisés diffèrent avec une concentration en acide de 50 % m/m et un temps d'hydrolyse de 18h. Il se peut qu'à l'issue des 18h, le tunicier soit mal hydrolysé. Il faut alors relancer l'hydrolyse une nouvelle fois sur le même lot. L'hydrolyse du tunicier donne des rendements nettement inférieurs à ceux du coton (30% pour le tunicier contre 70% pour le coton)

II.1.3. Préparation des solutions de xyloglucane

La solution de xyloglucane est préparée à partir d'une poudre de graine de tamarin de la société Dainippon pharmaceutical (Tamarind seed xyloglucan – Glyroid). 10 g de poudre sont introduits dans un ballon contenant 1 L d'une solution de soude à 0,01 M.

Le ballon est chauffé à reflux dans un bain d'huile à 110°C pendant 3 heures. Le ballon est ensuite refroidi dans un bain de glace et son contenu est versé dans des pots de centrifugations. Une centrifugation de 35 minutes à 11 200 tr/min permet d'éliminer les agrégats de xyloglucane. Ils forment un culot qui sera éliminé. Le surnageant est conservé et mis sous dialyse avec une membrane

de 14 000 kDa (Carl Roth GmbH). Comme pour les suspensions de NCC, du chloroforme est introduit en petite quantité dans la solution et cette dernière est conservée à 4°C pour éviter toute contamination.

II.1.4. Oxydation des xylocanes

L'oxydation des xyloglucanes consiste à introduire des fonctions aldéhydes le long de la chaîne. Cette modification chimique offre de nombreuses perspectives de recherche puisque les aldéhydes générés pourront former des liaisons hémiacétales avec les fonctions hydroxyles présentes sur la cellulose qui seront par ailleurs favorisées par l'affinité naturelle entre la cellulose et le xyloglucane. La réaction d'oxydation est effectuée avec du métapériodate de sodium (NaIO_4). Cet agent oxydant coupe de manière spécifique les diols vicinaux pour former deux aldéhydes par le mécanisme représenté sur la Figure II-1. Pour le xyloglucane, la réaction d'oxydation se fait préférentiellement sur les ramifications.

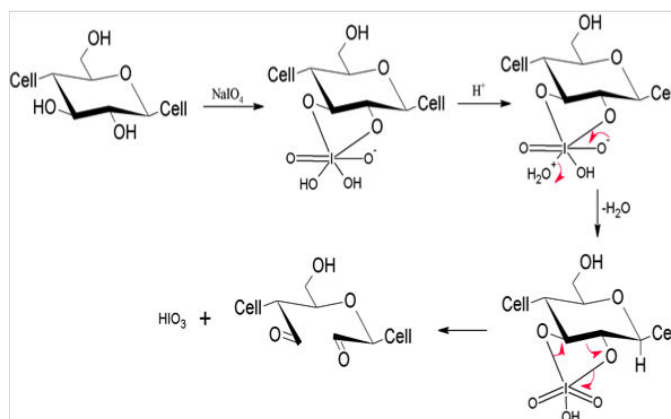


Figure II-1 : Réaction d'oxydation de la cellulose par le métapériodate

Pour réaliser l'oxydation, 2,5 g de XG sont introduits dans un ballon de 2L surmonté d'un réfrigérant en présence de 2,4 g de métapériodate. Le mélange est laissé sous agitation pendant 15 h à température ambiante et à l'abri de la lumière. Comme pour la mise en solution des XG, la solution est ensuite placée sous dialyse jusqu'à ce que la conductivité du bain atteigne celle de l'eau distillée.

Le degré d'oxydation est déterminé par un dosage à l'oxime. Le principe du dosage consiste à faire réagir de l'hydroxylamine avec les aldéhydes présents sur les chaînes de xyloglucane pour former des oximes. Cette réaction libère de l'acide chlorhydrique qui sera ensuite dosé, nous permettant ainsi de connaître la quantité d'oximes formés et donc la quantité d'aldéhydes initiale. La réaction de dosage est représentée sur la Figure II-2.

25 mL d'une solution d'hydroxylamine chlorhydrique ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) à 0,25 M sont ajoutés à un volume de solution de xyloglucane dont la teneur massique en OXG est connue. L'amine réagit avec le OXG pour former une oxime qui précipite. Le mélange est laissé sous agitation pendant 2h à température ambiante. L'acide formé lors de la réaction est ensuite dosé par une solution de soude à 0,01 M. Par ce protocole, un degré d'oxydation de 0,25 a été trouvé. Cela correspond à l'oxydation de 5 sites sur les 18 sites potentiellement oxydables. Le dosage à l'oxime du OXG est décrit dans la littérature (Y. H. Feng 2007, Larsson *et al.* 2008).

L'oxydation des xyloglucanes ainsi que la mesure du degré d'oxydation ont été faites par Lauric Gaffiot.

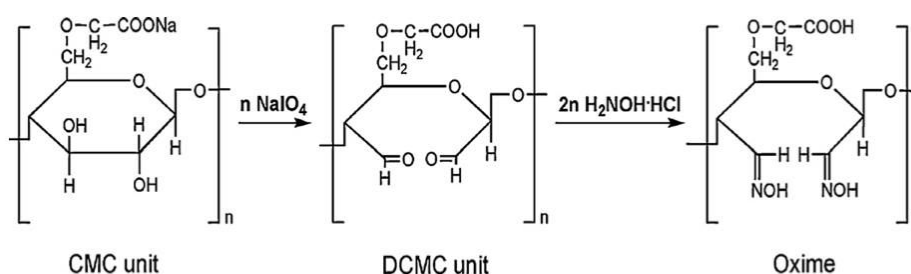


Figure II-2 : Illustration de la réaction d'oxydation et du dosage à l'oxime (Li *et al.* Carbohydrate polymers 2011)

II.1.5. Préparation des suspensions de gibbsite

Les suspensions de nanoplaquettes de gibbsite sont obtenues par un traitement hydrothermal d'alkoxydes d'aluminium à l'acide chlorhydrique (Wijnhoven *et al.* 2005). Dans un erlenmeyer de 2L, 32,7g (0,08M) d'isopropoxyde d'aluminium (Fluka, $M = 204,25\text{g/mol}$), 39,41g (0,08 M) de secbutoxyde aluminium (Fluka, $M=246,33 \text{ g/mol}$) sont introduits en présence de 1990 g d'eau distillée. La réaction étant très exothermique, l'acide chlorhydrique (0,09 M soit 6,56 g représentant 18,75 g d'acide à 35%) est ajouté goutte à goutte. Le tout est laissé sous agitation pendant 10 jours.

La solution est ensuite transférée dans des bouteilles de polypropylène puis placée dans une étuve à 85 °C pendant 72h.

Une fois la réaction terminée, la suspension est refroidie puis mise sous dialyse (membrane 14 000 kDa, Carl Roth GmbH) durant une vingtaine de jours afin d'éliminer l'excès d'acide chlorhydrique. La dialyse est arrêtée lorsque la conductivité du bain atteint celle de l'eau distillée.

A l'issue de la synthèse, une mesure de siccité est effectuée afin de connaître la teneur en gibbsite de la suspension. Elle se situe en général aux environs de 0,7% m/m. Comme pour les

suspensions de NCC, la suspension de gibbsite sera concentrée par ultrafiltration avec un protocole similaire, pour atteindre une concentration de 5% m/m. Nous avons constaté que lors de l'étape de concentration, certaines suspensions dont le pH était trop élevé formaient des gels. Dans ces cas, le pH a été baissé par ajout d'une solution de HCl à 0,01 M. Le pH des suspensions utilisées pour les multicouches est de 5,3.

La valeur du taux de charges surfaciques des nanoplaquettes de gibbsite a été extraite de la littérature (Wierenga *et al.* 1998). Wierenga *et al.* ont estimé par titration potentiométrique, cette valeur à 0,8 C.m⁻² soit 5 e.nm⁻².

Lors de la synthèse des plaquettes de gibbsite, nous avons également formé des nanocristaux de boehmite (AlO(OH)). Ces cristaux se forment normalement pour des températures supérieures à 85°C (Philippe *et al.* 1994). Les cristaux de gibbsite possèdent un système cristallin différent de celui de la boehmite (orthorhombique). Nous pouvons les visualiser sur la Figure II-8. Leurs dimensions sont bien inférieures aux NCC et GN. Il nous a été impossible de les séparer par centrifugation des GN car après centrifugation les plaquettes se dispersaient mal et formaient des agrégats.

II.1.6. Préparation des wafers de silicium

Plusieurs substrats ont été utilisés pour l'élaboration des films multicouches. Les mesures de réflectivité des neutrons, d'AFM, et d'angle de contact ont été réalisées sur des films déposés sur des wafers polis de silicium <001>. Les mesures SIEBIMM ont été faites sur des substrats de PDMS (protocole détaillé dans la section II.1.7).

Pour les substrats de silicium, la surface doit être nettoyée et chargée négativement afin de favoriser l'adsorption de la première couche. Deux stratégies ont été adoptées : 1) un nettoyage au piranha, 2) un nettoyage par effluage des surfaces

1. La solution de Piranha est une solution corrosive de H₂SO₄ 70% v/v, H₂O₂ 30 % v/v. Les wafers sont immergés dans cette solution pour une durée de 30 minutes puis rincés abondamment à l'eau distillée et séchés à l'air ou à l'azote. A l'issue, de ce nettoyage, la surface est chargée négativement. Cette réaction étant extrêmement dangereuse, elle doit être réalisée sous une hotte avec des protections personnelles.
2. Les wafers sont dans un premier temps rincés à l'éthanol, puis à l'eau et enfin séchés à l'azote ou à l'air. Ils sont ensuite soumis à un cycle d'effluage afin de charger négativement la surface.

Afin de favoriser l'adsorption des nanoparticules, une sous-couche de polyélectrolytes est déposée au préalable sur les wafers de silicium par trempage (Cf II.1.9). La surface étant chargée

négativement, cette sous couche débute par une couche d'un polycation branché, la polyéthylène imine PEI ($M_w = 25\,000$ g/mol, 2g/L), suivi d'un polyanion linéaire, le polystyrène sulfonate PSS ($M_w = 70\,000$ g/mol, 4g/L, 1 M NaCl) et enfin d'une couche d'un autre polycation linéaire, le polyallylamine hydrochloride PAH ($M_w = 70\,000$, 4g/L). Ce protocole est valable lorsque les films multicouches débutent par une couche de NCC chargés négativement. Par contre, si les films multicouches débutent par une couche de gibbsite, on ajoutera une nouvelle couche de PSS, la gibbsite étant de charge positive.

II.1.7. Préparation des substrats de PDMS

Les substrats de PDMS (polydiméthylsiloxane) sont fabriqués à partir du kit elastomer Sylgard 184 de Dow Corning. Le PDMS et l'agent réticulant sont mélangés dans un ratio 10/1 m/m durant 5 minutes. La solution visqueuse de polymère est ensuite placée sous vide pendant une heure afin d'éliminer les bulles d'air. Elle est ensuite coulée dans un moule en aluminium de forme rectangulaire (5×5 cm) dont le fond est constitué par un wafer de silicium. Le moule est placé de nouveau sous vide pendant 30 minutes, puis mis à l'étuve 1h à 100°C pour réticuler le PDMS. Une fois sortie du moule, la tranche de PDMS est découpée au scalpel en lamelles rectangulaires (5×1 cm). Les échantillons sont ensuite rincés à l'éthanol, puis à l'eau distillée et séchés à l'air ou à l'azote. La partie de la tranche de PDMS qui a réticulé contre le silicium est de rugosité moindre que celle exposée à l'air. L'observation des films déposés sur les deux faces, se fera donc sur cette dernière plus lisse.

Contrairement aux wafers de silicium, il est impossible de charger les substrats de PDMS par traitement Piranha ou par effluvage. Cependant, le PAH présente une affinité pour le PDMS et vient s'adsorber sur ce dernier même si aucune charge n'est présente. Après nettoyage, les échantillons de PDMS sont immergés dans une solution de PAH à 1g/L sans sel, pH= 3,9 pendant 30 min. Pour le PDMS, la sous-couche consiste uniquement en une couche de PAH, les films sont déposés directement sur cette dernière et commenceront donc par une couche de NCC.

II.1.8. Hydrophobisation des wafers de silicium

La construction de films autosupportés nécessite de pouvoir détacher les multicouches des substrats de silicium sur lesquels ils ont été construits. Pour cela, nous avons utilisé des substrats de silicium hydrophobisés par un dépôt d'octadécyltrichlorosilane (OTS).

Les wafers de silicium sont mis à tremper dans une solution d'OTS à 0,1% m/m dans le toluène pendant une heure. Ils sont ensuite rincés successivement dans des bains de toluène puis de

chloroforme et enfin séchés à l'air. Pour les films construits sur wafers de silicium hydrophobisés, aucune sous-couche de polyélectrolytes n'est déposée et la première couche est une couche NCC pour laquelle le temps de trempage a été augmenté à 30 min. Le reste de la construction suit le protocole classique décrit dans la section II.1.9.

II.1.9. Construction des films multicouches par trempage

Tous les films multicouches de cette thèse, ont été construits par la technique de déposition couche par couche par trempage. Pour plus de clarté, nous exposerons la méthode dans le cas de films multicouches à base de NCC (de charge négative) et de GN (de charge positive) sur des wafers de silicium.

Les wafers de silicium recouverts d'une sous-couche de polyélectrolytes terminée par du PSS (de charge négative) sont immergés dans la suspension de GN pour un temps t . Ils sont ensuite rincés dans un bain d'eau distillée pendant 5 min. A cette étape, les wafers portent une charge positive due à l'adsorption des GN. Les wafers sont alors immergés dans la suspension de NCC pour le même temps t , puis rincés pendant 5 min dans un bain d'eau distillée. Ces étapes constituent un cycle d'adsorption. Lors d'un cycle, une bicouche (GN/NCC) est déposée sur le wafer. Ce cycle est ensuite répété n fois pour la construction d'un film constitué de n bicouches. A la fin des cycles, tous les films sont entièrement séchés à l'air ou à l'azote. La notation utilisée dans cette thèse pour décrire les films multicouches est la suivante : $(GN/NCC)_n$, avec n le nombre de bicouches. Si n est un entier, la couche se termine par une couche de NCC, si n est un demi-entier par une couche de GN. Si le film est désigné par $(NCC/GN)_n$, la première couche est dans ce cas une couche de NCC. Dans certains cas, la force ionique de la suspension de NCC utilisée, a été augmentée par ajout de x mM de chlorure de sodium. La notation du film est dans ce cas : $(GN/NCC \ x \text{ mM NaCl})_m$ avec x la quantité de NaCl en mM. Si aucune précision n'est apportée, on considère que la teneur en sel de la suspension de NCC n'a pas été modifiée.

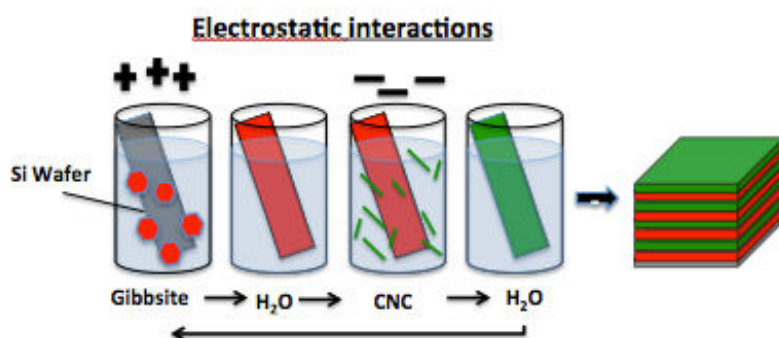


Figure II-3 : Schéma de la méthode de construction couche par couche par trempage pour des films (GN/NCC)

Sauf indication contraire, le temps de trempage t dans les suspensions de NCC, GN et dans les solutions de XG est de 15 min. Pour ce qui est de la sous-couche de polyélectrolytes, les temps de trempage sont de : 30 min pour le PEI, 15 min pour le PAH et 15 min pour le PSS.

Deux protocoles de construction différents (I & F) ont été employés :

- Dans le protocole I, une étape de séchage intermédiaire après chaque étape de rinçage est introduite. La désignation des multicouches est dans ce cas : $(GN/NCC)_{n,I}$
- Dans le protocole F, aucune étape de séchage intermédiaire n'est présente, le film reste donc à l'état humide entre chaque nouvelle adsorption. Il est uniquement séché à la fin, une fois que le nombre de bicouches désirées a été déposé. Les films sont alors notés : $(GN/NCC)_{n,F}$

II.1.10. Elaboration de films orientés

II.1.10.1. Home-made device

Afin de fabriquer des couches orientées de NCC, une technique très simple a été utilisée. Elle consiste à immerger un wafer de silicium recouvert d'une sous-couche de polyélectrolytes dans une suspension de NCC sous agitation. L'agitation est produite à l'aide d'un barreau et d'un agitateur magnétique. L'échantillon est introduit dans la suspension parallèlement aux lignes de flux, à l'aide d'une pince métallique (Figure II-4). La pince ne doit pas entrer en contact avec le fluide en mouvement pour ne pas le perturber.

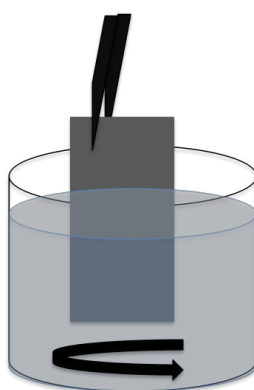


Figure II-4 : Schéma illustrant l'adsorption de NCC sous cisaillement

II.1.10.2. Avec cellule d'écoulement

II.1.10.2.1. Description de la cellule d'écoulement

Une autre technique plus élaborée consiste à utiliser une cellule d'écoulement représentée sur la Figure II-5. Cette cellule a été fabriquée au Laboratoire de Rhéologie et Procédés de Grenoble.

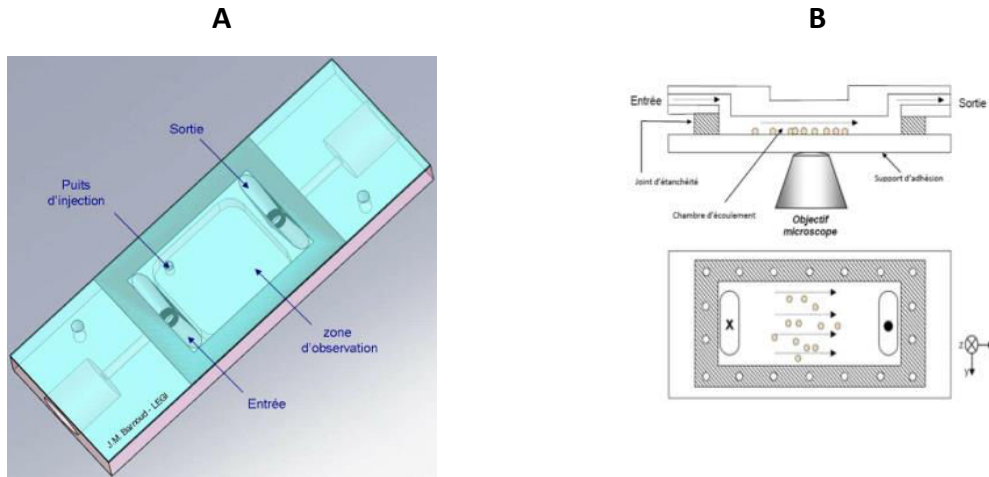


Figure II-5 : A) Schéma de la cellule d'écoulement. B) Vues détaillées latérales (Haut) et de dessus (bas) de la chambre d'écoulement montée sur la platine du microscope optique.

La suspension de NCC est introduite dans la cellule à l'aide d'un pousse seringue dont la vitesse d'écoulement est réglable, muni d'une seringue de 100 mL. L'étanchéité entre la cellule d'écoulement et le wafer de silicium est réalisée par un joint en silicone découpé aux dimensions de la cellule. La cellule et le wafer sont maintenus ensemble par un système d'étau. L'épaisseur du joint est de 500 μm avant compression et de 490 μm une fois inséré entre la cellule et le wafer. L'épaisseur du joint détermine la profondeur de la cavité d'écoulement.

Trois vitesses d'écoulement ont été utilisées. Pour chaque vitesse, le débit Q_z a été mesuré et en utilisant l'Équation II-1 on peut connaître la vitesse $u(z)$ du flux (Mbaye 2011) :

$$u(z) = \frac{6 Q}{h^3 l} z (h - z) \quad \text{Équation II-1}$$

h étant la hauteur de la cavité (490 μm), z la hauteur dans la cavité (nous avons calculé la vitesse au milieu de la cavité $z = 245 \mu\text{m}$), et l la largeur de la cavité (17 μm). Le flux de cisaillement (shear flow) est ensuite obtenu en divisant la vitesse $u(z)$ par la hauteur de la cavité h .

Les trois vitesses utilisées correspondent à des flux de cisaillement de 63, 31 et 6 s^{-1} .

Pour former des films orientés, des suspensions de NCC de tunicier ou de coton à des concentrations variables ont été utilisées.

II.1.10.2.2. Mesures de biréfringence

Afin de contrôler l'orientation des NCC, des mesures de biréfringence des suspensions de NCC sous écoulement ont été faites sur un banc de biréfringence au Laboratoire de Rhéologie et des Procédés de Grenoble.

La biréfringence est la propriété d'un matériau ou d'un milieu dans lequel la lumière se propage de façon anisotrope. Si l'on considère la propagation d'un rayon lumineux polarisé rectilignement dans un milieu biréfringent, alors la vitesse de cette onde, ou en d'autres termes, son indice de réfraction n , dépend de la direction de polarisation du rayon. Les milieux dits uniaxes, ont deux indices de réfraction principaux : indice ordinaire et extraordinaire notés respectivement n_o et n_e . La différence $\Delta n = n_o - n_e$ est alors appelée biréfringence du milieu.

Pour mesurer la biréfringence d'un milieu, on fait appel à la polarimétrie qui a pour objet la mesure de la polarisation de la lumière. Les mesures de biréfringence se font à l'aide d'un polariseur et d'un analyseur. L'échantillon est placé entre ces deux éléments et en analysant les changements de polarisation lors de la traversée du système optique constitué par l'ensemble polariseur, échantillon, analyseur, on peut calculer la différence entre les indices de réfraction et ainsi calculer la biréfringence du milieu.

II.2. Techniques de caractérisation

II.2.1. Microscopies

II.2.1.1. Microscopie électronique en transmission

Pour contrôler les dimensions des différentes nanoparticules utilisées pour la construction des films, les suspensions ont été observées en microscopie électronique en transmission (MET) à l'aide d'un microscope Philips CM200'Cryo' fonctionnant à une tension de 80 kV, sous faible illumination. Les images ont été enregistrées sur des plaques photo Kodak SO163. Pour l'observation, les suspensions ont été fortement diluées puis déposées sur des grilles de cuivre recouvertes d'un mince

film-support de carbone amorphe. Pour renforcer le contraste, une coloration négative à l'aide d'une solution aqueuse à 2% d'un sel d'atomes lourds (acétate d'uranyle) a été utilisée. Les images ont été réalisées par Jean-Luc Putaux.

L'estimation des dimensions des NCC par MET a déjà fait l'objet de nombreuses recherches aussi, nous n'avons mesuré qu'un faible échantillonnage (100 mesures) uniquement pour vérifier que nos dimensions étaient en accord avec les valeurs de la littérature. Une longueur moyenne de 160 ± 24 nm a été mesurée pour les NCC de coton (Figure II-6) et une valeur de 960 ± 226 nm pour les NCC de tunicier (Figure II-7). Pour les plaquettes de gibbsite, une centaine de mesure a également été prise, et un diamètre de 105 ± 40 nm a été trouvé (Figure II-8). On note une forte polydispersité de la taille des nanoplaquettes de GN.

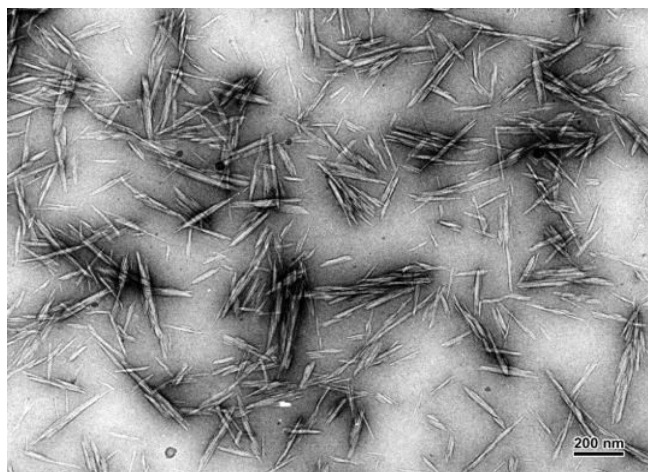


Figure II-6 : Cliché de MET d'une suspension de NCC de coton

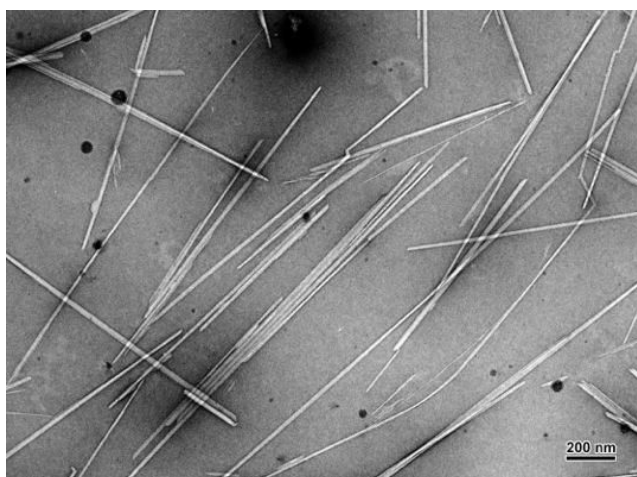


Figure II-7 : Cliché de MET d'une suspension de tunicier

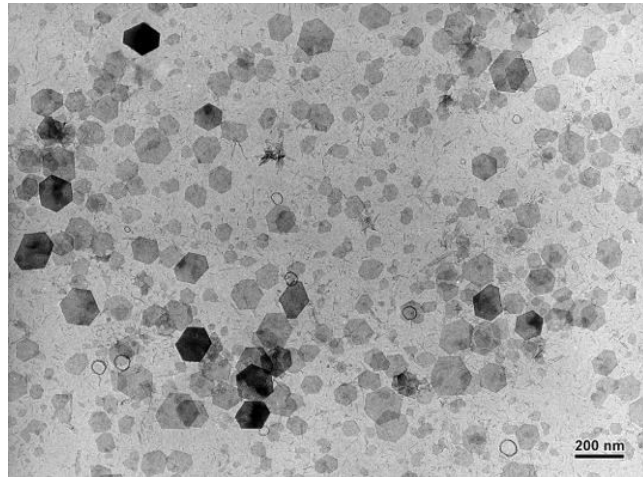


Figure II-8 : Cliché MET d'une suspension de nanoplaquettes hexagonale de gibbsite. On note également la présence de fins cristaux de boehmite en forme d'aiguille.

II.2.1.2. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) appartient à la famille des microscopies à sonde locale également dites à champ proche. Leur but est d'imager la surface d'un matériau dans l'espace réel direct avec une résolution spatiale allant de quelques dizaines de micromètres au dixième de nanomètre. Le principe est le suivant : une sonde de petite taille est placée à proximité d'une surface. En balayant la sonde au dessus de la surface, on obtient une image tridimensionnelle de celle-ci qui est le reflet de l'interaction sonde-surface.

La détection des forces d'interaction se fait par l'intermédiaire d'un levier à l'extrémité duquel se trouve la pointe. La force des interactions pointe-surface agira sur la déflexion du ressort. Cette déflexion est détectée par un système de laser et photodiodes. Par ailleurs, l'échantillon à analyser se trouve sur une cale piézoélectrique permettant des translations suivant l'axe z (Figure II-9).

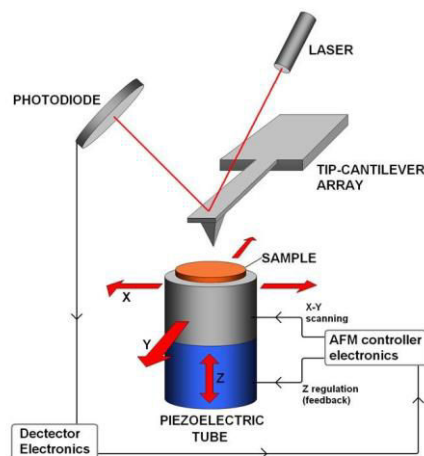


Figure II-9 : Schéma d'un microscope à force atomique

Trois modes peuvent être utilisés : le mode contact, le mode non contact, et le mode intermittent (tapping). Pour les observations de nos films, uniquement le mode tapping a été utilisé. En mode tapping, une oscillation de fréquence élevée (300 kHz) proche de la fréquence de résonance du ressort et d'amplitude variable est imposée au ressort. Initialement, la pointe vibre avec une amplitude A_0 . En approchant la pointe de la surface, elle va venir taper pour chaque position basse la surface à analyser et en raison de l'interaction pointe-surface, les caractéristiques de l'oscillation (phase, amplitude) vont être modifiées. Les variations de l'amplitude A_i en tout point de l'échantillon mettent en évidence les variations de pente de la surface : c'est le mode amplitude. Une autre technique consiste à garder A_i constant en translatant l'échantillon verticalement par le biais d'une boucle de rétroaction agissant sur la cale piézoélectrique : c'est le mode hauteur. Enfin, en mesurant le déphasage entre l'oscillation libre du ressort et en interaction avec la surface, on peut obtenir une image de phase qui met en évidence des zones de propriétés mécaniques différentes.

L'étude par microscopie à force atomique représente un volet important de ce travail de recherche. Elle a été mise à profit pour observer la topographie des films multicouches, mais également pour déterminer leur épaisseur.

Toutes les mesures ont été effectuées à l'aide d'un AFM Pico plus de Molecular Imaging piloté par le logiciel PicoView 1.12.4 ou PicoScan 5. Les pointes utilisées sont des pointes de silicium Vista probes (Nanoscience instruments) recouvertes d'aluminium dont les caractéristiques sont : fréquence = 190 kHz, raideur = 48 N/m. Toutes les images ont été traitées en utilisant le logiciel Gwyddion.

Les images de topographie de surface sont de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ pour les films multicouches se terminant par une couche de GN ou de NCC de coton, et de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ lorsque la dernière couche est du tunicier. Ces images ont également servi à déterminer la rugosité (rms roughness).

Pour mesurer leur épaisseur, les films sont rayés à l'aide d'une pince métallique afin de mettre le silicium à nu (Figure II-10). La rayure est ensuite imagée, et la différence entre les pics de distribution des hauteurs pour le silicium et la surface du film fournie par le logiciel Gwyddion correspond à l'épaisseur du film.

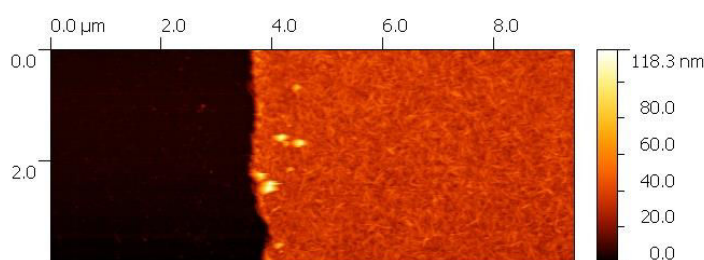


Figure II-10 : Rayure dans un film (NCC/XG)

II.2.2. Détermination de l'état de charge de surface

II.2.2.1. Potentiel Zeta des particules

La charge portée par une particule en suspension affecte la distribution des ions au voisinage de la région interfaciale. Il en résulte une plus grande concentration en contre ions près de la surface de la particule. Il se forme autour de chaque particule un nuage ionique constitué d'une double couche électrique. La couche la plus interne, appelée couche de Stern, est constituée par des ions fortement liés contrairement à la couche externe plus diffuse. Dans la couche externe, il existe une limite en dessous de laquelle les ions et la particule forment une entité stable. Quand une particule bouge, les ions à l'intérieur de cette limite bougent également, à l'inverse des ions extérieurs à la limite, qui demeurent dispersés dans la solution. Le potentiel existant à cette limite (surface de cisaillement hydrodynamique) est défini comme le potentiel Zeta. La magnitude du potentiel Zeta est un indicatif de la stabilité de la suspension colloïdale. Si les particules ont un potentiel Zeta fortement négatif ou positif, elles auront tendance à se repousser, diminuant ainsi les risques de floculation ou de sédimentation. On considère qu'à delà de ± 30 mV, les particules sont stables.

Les potentiels Zeta des suspensions de NCC de coton et de GN ont été déterminés sur un appareil Zetasizer Nano Series de MALVERN. La concentration des suspensions était fixée à 0,1% (m/m). La force ionique et le pH sont deux facteurs influençant grandement le potentiel Zeta. Deux modèles peuvent être utilisés pour le traitement des données: l'approximation de Smoluchowski ou celle de Huckel. L'approximation de Smoluchowski est valide pour des particules plus grandes que 0,2 microns dispersées dans un électrolyte contenant plus de 10^{-3} M de sel et celle de Huckel est valide pour de plus petites particules dans un électrolyte de faible constante diélectrique. Pour un pH = 7, et une teneur en sel de 5 mM NaCl, un potentiel Zeta de -42 mV et $+46$ mV pour les NCC de coton et les GN a été mesuré. Cette valeur nous permet juste de contrôler la présence de charges en surface des nanoparticules ainsi que leurs signes. La détermination exacte de la densité de charge des NCC est faite par analyse élémentaire ou dosage conductimétrique et celle des GN est extraite de la littérature.

II.2.2.2. Détermination de la charge des NCC par conductimétrie

La Figure II-11 illustre le principe du dosage conductimétrique des esters sulfates à la surface des NCC. Les groupements esters sulfate étant des acides forts, ils se trouvent toujours dissociés (SO_3^-) quelle que soit la valeur du pH. La titration consiste à doser les contre ions H^+ associés à ces groupements sulfates par un ajout de soude. Les ions OH^- vont neutraliser les H^+ qui seront remplacés par des ions Na^+ de conductivité moindre. Lorsque tous les H^+ sont neutralisés, la conductivité est minimale puis augmente à nouveau quand la soude est en excès.

Expérimentalement, nous avons suivi le protocole décrit dans par Bondeson *et al.* (Bondeson *et al.* 2006). Concrètement, 45 mL d'une suspension de NCC à 1% m/m est mélangé à 5 mL de solution NaCl 0,01 M. Les sulfates sont ensuite dosés par ajout d'une solution de NaOH à 0,01 M ajoutée par pas de 0,1 mL en agitant la solution. La conductivité est mesurée par un conductimètre de type CDM 210 et une électrode CDM 614T. L'équivalence est repérée par le point d'inflexion de la courbe $\sigma = f(V_{\text{NaOH}})$ (Figure II-11)

A l'équivalence, nous avons :

$$V_{eq} \times C_{\text{NaOH}} = n_{\text{cellulose}} \times d_s \quad \text{Équation II-2}$$

Avec V_{eq} le volume de NaOH à l'équivalence, n le nombre de moles de résidus de glucose et d_s le degré de substitution représentant le nombre de groupements sulfate par unité de glucose.

On définit la masse molaire moyenne d'un résidu de glucose substitué par :

$$M_{moy} = 162 \times (1 - d_s) + 242 d_s \quad \text{Équation II-3}$$

Les termes 162 g/mol et 242 g/mol représentent respectivement les masses molaires d'une unité de glucose et d'une unité de glucose sulfaté.

Comme $n_{\text{cellulose}} = \frac{m_{\text{cellulose}}}{M_{moy}}$

Nous pouvons remplacer le terme $n_{\text{cellulose}}$ dans l'Équation II-2

$$d_s = V_{eq} \times C_{\text{NaOH}} \times \frac{M_{moy}}{m_{\text{cellulose}}} \quad \text{Équation II-4}$$

Avec l'Équation II-3, nous obtenons un système de deux équations à deux inconnues. M_{moy} sera calculée par la relation suivante :

$$M_{moy} = \frac{162}{1 - \frac{80 \times V_{eq} \times C_{\text{NaOH}}}{m_{\text{cellulose}}}} \quad \text{Équation II-5}$$

Nous pouvons alors calculer le degré de substitution d_s ainsi que le taux de soufre (τ_s) défini par :

$$\tau_s = \frac{32 \times d_s}{M_{moy}} \quad \text{Équation II-6}$$

Dans ces conditions, une valeur de 3,46 % pour le d_s soit un taux de sulfate de 0,67 % a été trouvé.

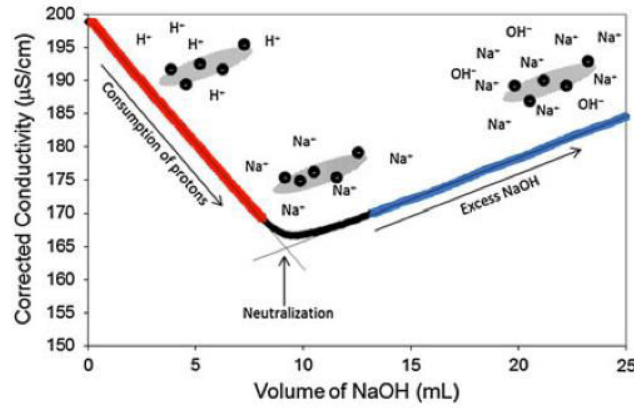


Figure II-11 : NCC sous forme acide dosés par NaOH. La conductivité diminue tant que les protons associés aux groupements ester sulfate sont consommés et remplacés par des ions sodium et augmente à nouveau quand le volume de NaOH ajouté excède la quantité requise pour la neutralisation (Abitbol et al. 2013)

A partir degré de substitution, il est possible de calculer la densité de charge surfacique d'un nanocristal. Les NCC sont considérés comme des parallélépipèdes de longueur L , de largeur l et de hauteur h . Dans un NCC issu du coton, la longueur d'un monomère de cellulose est $c = 1,038$ nm (Nishiyama *et al.* 2002) (correspondant à deux molécules de glucose). Les distances entre chaînes sont $b = 0,54$ nm dans le sens de la largeur du cristal et $a = 0,61$ nm dans le sens de la hauteur du cristal (Figure II-12).

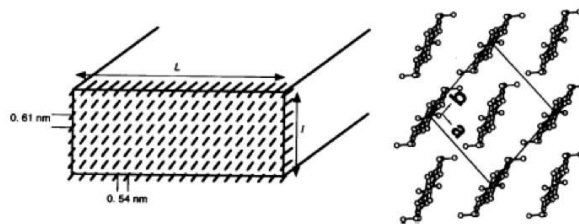


Figure II-12 : Section transversale d'un NCC (Goussé et al, 2002)

Le nombre de monomères de glucose dans un cristal est donc :

$$N_{glucose} = \frac{Llh}{ab(\frac{c}{2})} \quad \text{Équation II-7}$$

La charge de surface du nanocristal de cellulose est donc :

$$\sigma_{CNC} = \frac{N_{Glucose} d_s}{2(Ll + Lh + lh)} \quad \text{Équation II-8}$$

En considérant $L = 160 \text{ nm}$ (valeur mesurée en MET), $l = 27$ et $h = 6,3 \text{ nm}$ (Elazzouzi-Hafraoui 2006), nous avons calculé une densité de charge de $0,5 \text{ e/nm}^2$.

II.2.2.3. Détermination de la charge des NCC par analyse élémentaire

L'autre stratégie pour déterminer le taux de soufre des NCC consiste à réaliser une analyse élémentaire. Cette technique permet la détermination d'une ou plusieurs teneurs élémentaires à partir de prélèvements analytiques. La suspension de NCC est préalablement lyophilisée pour obtenir 50 mg de matière sèche. Une combustion totale à 1350°C de l'échantillon est réalisée sous courant d'oxygène. Le soufre des échantillons est transformé en dioxyde de soufre qui sera quantifié à l'aide d'un détecteur spécifique infrarouge. L'incertitude de la mesure est estimée à 0,3%.

Pour notre suspension de NCC de coton, un taux de sulfate de 0,71% a été trouvé. Ce qui est proche de la valeur estimée en conductimétrie.

II.2.2.4. Potentiel Zéta de surface des films multicouches

L'interface entre une surface solide chargée et un liquide environnant présente une distribution de charges différente de celle du solide et de la phase liquide. Comme pour le potentiel Zeta de particules en suspension, cette distribution se divise entre une couche stationnaire et une couche mobile.. Le potentiel Zeta est défini au niveau du plan de cisaillement entre ces deux couches (Figure II-13). L'application d'une force extérieure parallèle à l'interface solide liquide conduit à un mouvement relatif entre la couche stationnaire et la couche mobile créant ainsi une séparation de charge mesurable pour la détermination du potentiel Zeta.

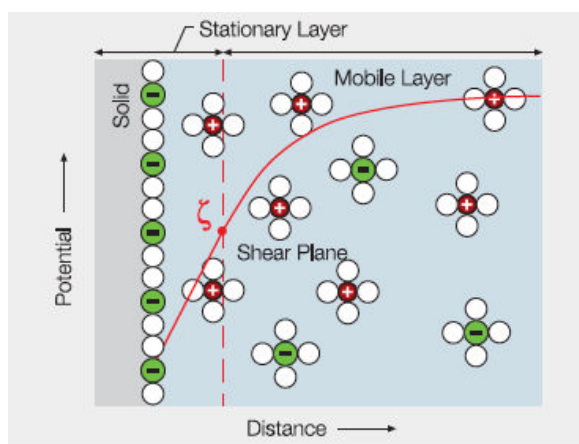


Figure II-13 : Schéma de la double couche électrochimique pour une surface plane chargée en immersion dans un liquide.

Les mesures de potentiel Zeta ont été effectuées au CEA Grenoble à l'aide d'un analyseur électrocinétique SurPASS d'Anton Paar, muni d'une cellule à entrefers ajustables. La détermination du potentiel Zeta est basée sur la mesure du potentiel d'écoulement (streaming potential) et du courant d'écoulement (streaming current).

Un électrolyte dilué circule à travers une cellule de mesure contenant la surface chargée, générant ainsi une différence de pression (Figure II-14). Le mouvement relatif des charges de la double couche électrochimique donne naissance à un potentiel d'écoulement (streaming potential). Ce potentiel d'écoulement ou ce courant d'écoulement est détecté par des électrodes placées de part et d'autre de l'échantillon. Par ailleurs, la conductivité de l'électrolyte, la température et le pH sont également mesurés simultanément. Avec toutes ces données, le potentiel Zeta de la surface des films multicouche peut être calculé en utilisant l'équation :

$$\zeta = \frac{dU}{dP} \times \left(\frac{\eta}{\varepsilon \varepsilon_0} \right) \times k_b \quad \text{Équation II-9}$$

avec dU = potentiel d'écoulement, dP = différence de pression à travers l'échantillon, η = viscosité de l'électrolyte, ε_0 = permittivité du vide, ε = conductivité de l'électrolyte

Pour les mesures, les films multicouches ont été déposés sur des wafers de silicium spécialement dimensionnés pour la cellule de mesure. Pour chaque mesure, deux exemplaires du même échantillon sont nécessaires et ensuite collés en vis à vis sur les porte-échantillons avec du scotch double face. Les paramètres de mesures utilisés sont les suivants : débit = 100 mL/min, pression = 300 mbar, concentration en électrolyte (KCl) = 1.10^{-3} M

Afin d'étudier la charge de surface des films multicouches à chaque étape d'adsorption et constater une éventuelle compensation de charge, le potentiel Zeta de films (GN/NCC 10mM NaCl)_{n,l} a été mesuré pour $n > 6$. Pour éviter une influence de la charge de la sous-couche de polyélectrolytes, les mesures ont été faites pour $n > 6$.

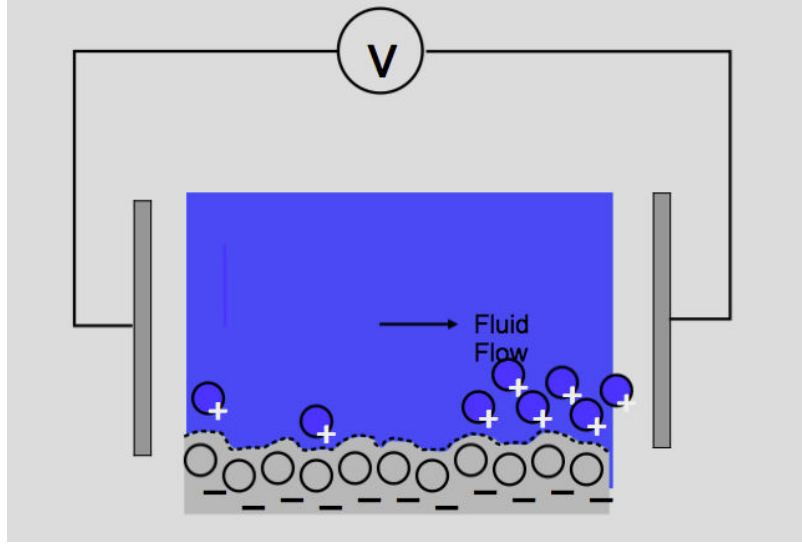


Figure II-14 : Schéma explicatif du principe de mesure du potentiel Zeta

II.2.3. Détermination des propriétés mécaniques

II.2.3.1. SIEBIMM

La technique de caractérisation mécanique strain-induced elastic buckling instability for mechanical measurement (SIEBIMM) a été introduite en 2004 par Christopher M. Stafford (Stafford *et al.* 2004, Stafford *et al.* 2005). Cette technique permet de déterminer le module d'Young d'un film mince par flambage, sans nécessité de décoller le film de son substrat, ce qui représente souvent une difficulté majeure pour l'étude mécanique des films minces. Expérimentalement, les films multicouches sont déposés sur un substrat mou de PDMS puis mis en compression à l'aide d'un dispositif mécanique adapté (Figure II-15 A). Sous l'effet de la contrainte mécanique le film et son substrat vont flamber (Figure II-15 B). La valeur de la longueur d'onde de flambage, λ , associée à d'autres paramètres tel que le module d'Young du substrat, E_s , les coefficients de poisson du substrat et du film, ν_s et ν_f , ainsi que l'épaisseur du film, d_f , nous permettent de déterminer, le module d'Young de notre film E_f (Équation II-10).

$$E_f = 3E_s \times \frac{(1 - \nu_f^2)}{(1 - \nu_s^2)} \times \left(\frac{\lambda}{2\pi d_f}\right)^3 \quad \text{Équation II-10}$$

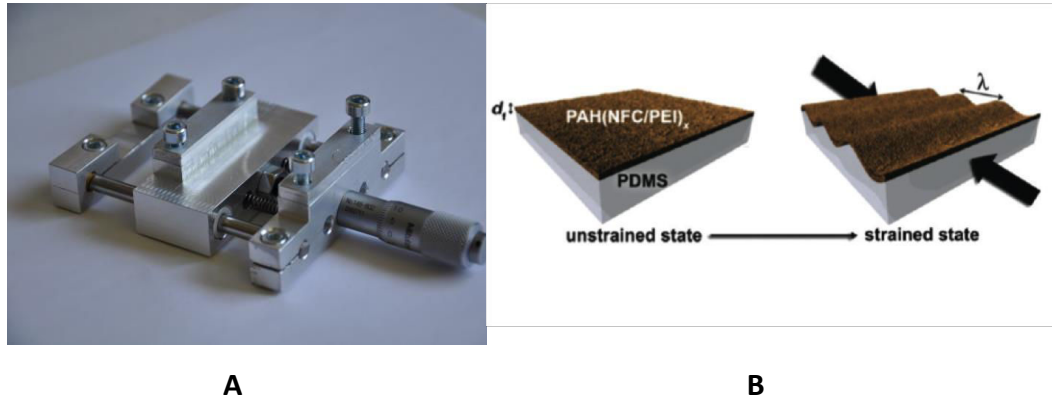


Figure II-15 : Illustration de la technique SIEBIMM sur un fil multicouche (PEI/NFC) (Cranston et al. 2011)

La valeur du module d'Young en compression du PDMS est déterminée par un test en compression sur 4 plots de PDMS suivant la norme ASTM D575-91(2012). Avec ce test, le module d'Young du PDMS mesuré est de 1,21 MPa.

Les valeurs des coefficients de poisson du film et du PDMS sont extraites de la littérature (Cranston et al. 2011, Kan and Cranston 2013). Le coefficient de poisson du film utilisé est de 0,3 et 0,5 pour le PDMS.

La longueur d'onde de flambage du film est quant à elle mesurée par microscopie optique. Deux types de microscope ont été utilisés au cours de cette étude : 1) un microscope Nikon Eclipse LV100N pol muni d'une caméra QImaging Retinga 2000R. Les images ont été acquises avec le logiciel NIS Elements 4.00.07. 2) Microscope ZEISS Axiophot2

Les images obtenues en microscopie optique sont ensuite analysées avec le logiciel ImageJ. Afin d'obtenir une bonne statistique, une cinquantaine de longueurs d'onde ont été mesurées pour les systèmes (GW/NCC) et autour de 300 pour les systèmes (NCC/XG). La plus faible quantité de mesures pour les multicouches (GW/NCC) est due à la présence de fissures générées lors de la compression qui apparaissent inévitablement sur ce système nettement moins ductile que le système (NCC/XG). L'épaisseur du film a été déterminée par ellipsométrie (II.2.3.2)

II.2.3.2. Ellipsometrie

L'ellipsométrie a été utilisée pour déterminer l'épaisseur des films sur les substrats de PDMS (les mesures étant difficilement réalisables en AFM) et les mesures ont été réalisées par Jacek Wojcik à l'Université Mc Master au Canada. Comme elle ne constitue pas un outil majeur de ce travail de thèse, nous ne donnerons qu'une description très succincte de la technique.

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. Les informations qui peuvent être extraites par modélisation des résultats expérimentaux sont l'indice de réfraction du film et l'épaisseur. Les paramètres utilisés pour modéliser les courbes sont donnés en annexe.

II.2.4. Mesures d'angle de contact des films

Les mesures d'angle de contact ont été effectuées sur un appareil OCA 35 (Dataphysics – Appolo instruments). Le volume de la goutte a été fixé à 5 μL . Pour chaque point, 5 mesures ont été effectuées permettant de calculer une valeur moyenne et un écart type.

II.2.5. Mesure de réflectivité des neutrons

La réflectivité des neutrons (NR) est une technique d'étude de surface non destructive permettant l'analyse structurale de films minces dans une direction perpendiculaire au substrat. Les épaisseurs typiques mesurables en NR sont comprises entre 1 nm et une centaine de nm. Le principe est similaire à la réflectivité des rayons X : mesurer l'intensité réfléchie par une surface plane d'un faisceau envoyé sous incidence rasante. La réflectivité minimale décelable avec les neutrons est de $10^{-6}/10^{-7}$ contre $10^{-10}/10^{-12}$ pour les rayons X. La réflectivité des neutrons possède néanmoins des avantages par rapport aux rayons X qui la rendent particulièrement attractive pour les domaines de la matière molle et du magnétisme.

Le neutron est une particule de masse $m = 1,675 \times 10^{-24}$ g qui ne possède pas de charge électrique. Il n'interagit donc pas avec les champs électriques dus aux électrons. Par conséquent, la pénétration dans la matière est très facile même pour des énergies faibles (souvent inférieures à l'agitation thermique), rendant ainsi les mesures non destructives. Par ailleurs, l'interaction neutron-matière se fait directement entre le neutron et le noyau contrairement aux rayons X où l'interaction se fait avec le nuage électronique. Par conséquent, l'interaction neutron-matière ne dépendra pas uniquement de l'élément du tableau périodique comme pour les rayons X, mais du type d'atome i.e. de l'isotope considéré. Cette spécificité est particulièrement importante car elle permettra de varier le contraste d'éléments proches dans le tableau périodique. Pour les rayons X, l'interaction est d'autant plus forte que le nuage électronique est important. Elle est donc croissante et toujours positive pour des éléments de numéro atomique croissant. Avec les neutrons, elle peut être attractive ou répulsive selon les cas et varie d'un élément à l'autre. Par exemple, la valeur

caractérisant l'interaction entre le neutron et l'atome d'hydrogène H et de signe opposé et très différente des autres atomes légers constituant les molécules organiques (O, C, N..) et surtout de son isotope le deutérium D. L'amplitude de l'interaction d'une molécule organique avec les neutrons, autrement dit, son indice de réfraction neutronique, est donc essentiellement dépendante du nombre d'atomes d'hydrogène. Or, si on échange certains des atomes d'hydrogène par des atomes de deutérium, on modifie considérablement l'interaction ou l'indice de réfraction et donc le contraste. On peut également faire varier le contraste en utilisant des mélanges de solvants D_2O/H_2O pour éteindre la contribution d'un élément.

La deuxième grande particularité des neutrons, non mise à profit dans ce travail, réside dans leur capacité d'interaction avec des atomes porteurs de moment magnétique puisqu'ils possèdent un spin $\pm 1/2$.

II.2.5.1. Théorie

II.2.5.1.1. Interaction neutron-matière et calcul de l'indice de réfraction pour les neutrons

La dualité onde-particule permet de traiter les neutrons comme des ondes. Le formalisme utilisé dans la partie ci-après est un formalisme ondulatoire similaire à celui de la lumière. Il n'est pas applicable aux études de magnétisme et l'absorption des neutrons est considérée comme négligeable (i.e. l'indice de réfraction ne comporte pas de partie imaginaire).

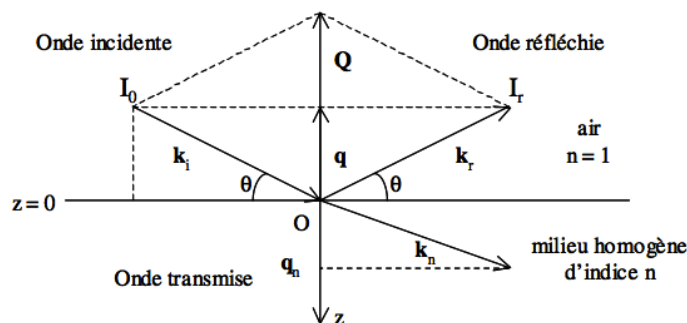


Figure II-16 : Réflexion sur une surface plane (Jean 2000)

On considère une surface plane définissant une interface entre le vide ($n=1$) et un milieu d'indice de réfraction n (Figure II-16). Un faisceau de neutrons se réfléchit sur cette surface avec un angle d'incidence θ . La réflectivité, R , est définie comme le rapport de l'intensité réfléchie de façon spéculaire (i.e. avec un angle égal à l'angle d'incidence) sur l'intensité incidente :

$$R = \frac{I_0}{I_r} \quad \text{Équation II-11}$$

Dans le vide, le vecteur d'onde d'un neutron incident de longueur d'onde λ est défini par :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{Équation II-12}$$

Calculons l'énergie E de ce neutron :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad \text{Équation II-13}$$

\hbar étant la constante de Planck réduite et m la masse du neutron.

Dans un milieu d'indice n , l'interaction entre ce neutron avec les noyaux des atomes est décrite par le pseudo-potentiel de Fermi $V(r)$ qui considère que le neutron interagit ponctuellement avec un atome indépendamment des autres :

$$V(r) = b \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right) \delta(r) \quad \text{Équation II-14}$$

où $\delta(r)$ est la fonction de Fermi Dirac et b est la longueur de diffusion cohérente. Cette quantité décrit l'interaction entre le neutron et la matière. Elle est constituée d'une partie réelle et d'une partie imaginaire qui rend compte de l'absorption du neutron par le noyau. Comme expliqué précédemment, cette partie sera négligée par la suite. Le Tableau II-1 regroupe les longueurs de diffusion des principaux atomes. On peut constater que l'hydrogène et le deutérium ont des longueurs de diffusion extrêmement différentes.

Tableau II-1 : Valeurs des longueurs de diffusion cohérente b (10^{-12} m)

H	D	C	O	N	Si	Ti	Al
-0,374	0,667	0,665	0,580	0,936	0,415	-0,344	0,345

La propagation du neutron dans le vide ou dans un milieu d'indice n est décrite par la fonction d'onde Ψ qui vérifie l'équation de Schrödinger :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\Psi(r) + [E - V(r)]\Psi(r) = 0 \quad \text{Équation II-15}$$

Dans la situation présentée, nous pouvons considérer que la structure du milieu est invariante dans le plan (xy) et ainsi séparer les variables d'espace x, y, z . $V(r)$ ne dépend alors plus que de la variable z :

$$V_z = \frac{1}{V} \int_v V(r) dr = \frac{2\pi\hbar^2}{m} Nb \quad \text{Équation II-16}$$

N étant le nombre d'atome par unité de volume.

Dans ce formalisme, nous considérons une diffusion élastique i.e. les neutrons n'échangent pas d'énergie lorsqu'ils pénètrent dans le milieu d'indice de réfraction n . La loi de conservation de l'énergie en $z = 0$, nous permet d'écrire :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} + V_z \quad \text{Équation II-17}$$

On peut ainsi exprimer le vecteur d'onde du neutron (k_n) dans le milieu n en combinant Équation II-16 et Équation II-17 :

$$k_n^2 = k^2 - 4\pi Nb \quad \text{Équation II-18}$$

L'indice de réfraction n du milieu homogène étant égal au rapport du vecteur d'onde dans le milieu sur le vecteur d'onde dans le vide, il peut être exprimé par :

$$n^2 = \frac{k_n^2}{k^2} = 1 - \frac{\lambda^2}{\pi} Nb \quad \text{Équation II-19}$$

La quantité n étant proche de 1, on obtient en utilisant un développement limité au premier ordre :

$$n \approx 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} Nb \quad \text{Équation II-20}$$

Le produit Nb correspond à la densité de longueur de diffusion (scattering length density abrégé SLD en anglais). Il est essentiel de connaître cette valeur pour le substrat ainsi que celle des composés utilisés i.e. dans notre cas, celle des nanoparticules ou des polymères constituant notre film. Elle peut être calculée aisément pour un composé en sommant les longueurs de diffusion de ses atomes divisées par le volume grâce à l'Équation II-21 :

$$Nb = \sum_i \frac{b_i}{V} = \sum_i b_i \times N_a \times \rho \times \frac{1}{M} \quad \text{Équation II-21}$$

où N_a , ρ et M sont respectivement le nombre d'Avogadro, la densité et la masse molaire.

Le Tableau II-2 regroupe les valeurs des SLD utilisés dans cette thèse :

Tableau II-2 : Valeurs des densités de longueur de diffusion Nb ($\times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$)

H ₂ O	D ₂ O	SiO ₂	Si	h-NCC	d-NCC*	GN	XG	PE cushion
-0,56	6,38	3,41	2,07	1,9	3,8	1,8	1,6	1,1

* la valeur expérimentale mesurée est de 3,3.

Considérons à présent les lois de la réfraction du bien connu René Descartes :

$$\cos\theta = n \cos\theta_n \quad \text{Équation II-22}$$

Quand $\theta_n = 0$ et que $n < 1$, il y a réflexion totale. On définit alors, l'angle critique θ_c :

$$\cos\theta_c = n \quad \text{Équation II-23}$$

Avec Équation II-20, on obtient :

$$1 - (\sin \theta_c)^2 = 1 - \frac{\lambda^2}{\pi} Nb \quad \text{Équation II-24}$$

Soit,

$$\sin \theta_c = \sqrt{\frac{Nb}{\pi}} \lambda \quad \text{Équation II-25}$$

On perçoit que lorsqu'il y a réflexion totale, la mesure de l'angle critique pour une longueur d'onde donnée, permet d'avoir accès au Nb du substrat et donc à sa composition chimique de manière très précise.

La réflectivité est une fonction qui dépend uniquement du vecteur de diffusion Q défini par :

$$\vec{Q} = \vec{k}_r - \vec{k}_i \quad \text{Équation II-26}$$

k_r, k_i étant les vecteur d'onde réfléchi et incident.

le vecteur de diffusion Q a pour norme:

$$Q = \frac{4 \pi \sin \theta}{\lambda} \quad \text{Équation II-27}$$

Il est en réalité égale au double du projeté du vecteur d'onde incident k_0 sur l'axe de la normale (Oz). En réflectivité, Q est souvent remplacé par $q=Q/2$. Pour la suite des équations du chapitre 2, nous utiliserons q.

Si, nous revenons à la définition du θ_c , on peut à présent exprimer le vecteur de diffusion critique par :

$$q_c = \frac{Q_c}{2} = \frac{2 \pi \sin \theta_c}{\lambda} = \sqrt{4 \pi N b} \quad \text{Équation II-28}$$

Le pseudo potentiel de Fermi peut à présent s'écrire tel que :

$$V_z = \frac{\hbar^2}{2m} q_c^2 \quad \text{Équation II-29}$$

L'équation de Schrödinger devient donc :

$$\frac{d^2 \Psi_z}{dz^2} = (q^2 - q_c^2) \Psi_z = 0 \quad \text{Équation II-30}$$

En introduisant le vecteur de diffusion q_n comme :

$$q_n^2 = q^2 - q_c^2 = q^2 - 4 \pi N b_n \quad \text{Équation II-31}$$

L'Équation II-30 prend alors la forme simplifiée :

$$\frac{d^2 \Psi_z}{dz^2} = q_n^2 \Psi_z = 0 \quad \text{Équation II-32}$$

dont la solution est de la forme :

$$\Psi(z) = A_n e^{i q_n z} + B_n e^{-i q_n z} \quad \text{Équation II-33}$$

II.2.5.1.2. Réflexion sur une succession de couches

Considérons une onde plane associée aux neutrons se propageant d'un milieu homogène d'indice n vers un milieu homogène d'indice $n+1$ à la côte z_n .

Les solutions de l'équation de Schrödinger sont les suivantes :

$$\begin{cases} \Psi_n(z) = A_n e^{iq_n z} + B_n e^{-iq_n z} \text{ dans le milieu } n \\ \Psi_{n+1}(z) = A_{n+1} e^{iq_{n+1} z} + B_{n+1} e^{-iq_{n+1} z} \text{ dans le milieu } n+1 \end{cases} \quad \text{Équation II-34}$$

q_n a été défini dans l'Équation II-31 et A_n et B_n sont les amplitudes respectives des ondes.

Les conditions de continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée première par rapport à z donnent :

$$\begin{cases} \Psi_n(z_n) = \Psi_{n+1}(z_n) = u(z_n) \\ \Psi'_n(z_n) = \Psi'_{n+1}(z_n) = u'(z_n) \end{cases} \quad \text{Équation II-35}$$

Les coefficients A_n et B_n peuvent être exprimés par :

$$\begin{cases} A_n = \frac{iq_n u(z_n) + u'(z_n)}{2iq_n} e^{-iq_n z_n} \\ B_n = \frac{iq_n u(z_n) - u'(z_n)}{2iq_n} e^{iq_n z_n} \end{cases} \quad \text{Équation II-36}$$

La réflectivité en $z=z_n$ est égale par définition au rapport de l'intensité $|B_n|^2$ de l'onde réfléchie par le milieu $n+1$ et de l'intensité $|A_n|^2$ de l'onde incidente provenant du milieu n :

$$R = \left| \frac{B_n}{A_n} \right|^2 = \left| \frac{1 - \frac{u'(z_n)}{iq_n u(z_n)}}{1 + \frac{u'(z_n)}{iq_n u(z_n)}} \right|^2 \quad \text{Équation II-37}$$

A partir de cette équation, il est possible de calculer la réflectivité de la dernière interface, puis de calculer récursivement la réflectivité à chaque interface jusqu'à la surface, et ainsi obtenir la réflectivité du système étudié.

II.2.5.1.3. Interface idéale : réflectivité de Fresnel

Si on remplace n et $n+1$ par le vide et un substrat d'indice n_s , et que l'on considère qu'aucune onde ne provient de $z=\infty$, on obtient dans ce cas de figure, la réflectivité d'un dioptré i.e. une interface parfaite sans rugosité. Elle est également appelée réflectivité de Fresnel. Dans ces conditions, $B_{n+1} = B_s = 0$ et la normalisation de la fonction d'onde Ψ_s impose $A_s=1$. Les fonctions d'onde dans l'air et le substrat s'écrivent donc :

$$\Psi_{air}(z) = A_n e^{iqz} + B_n e^{-iqz} \quad \text{Équation II-38}$$

$$\Psi_s(z) = e^{iq_s z}$$

Les équations de continuité en $z=0$ permettent de déterminer A et B :

$$A = \frac{q + q_s}{2} \quad \text{Équation II-39}$$

$$B = \frac{q - q_s}{2}$$

La réflectivité de Fresnel est donc égale à :

$$R = \left| \frac{B}{A} \right|^2 = \left| \frac{q - q_s}{q + q_s} \right|^2 = \left| \frac{q - \sqrt{q - q_c}}{q + \sqrt{q - q_c}} \right|^2 \quad \text{Équation II-40}$$

La réflectivité de Fresnel en fonction de q à l'interface entre l'air et un substrat de silicium est représentée sur la figure ci-dessous. Pour $q < q_c$, la réflexion est totale et $R_f = 1$.

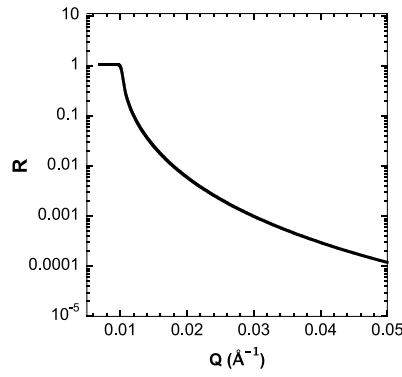


Figure II-17 : Réflectivité de Fresnel entre l'air et un substrat de silicium ($N_b = 2,07 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$). $q_c = 5,09 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ (Équation II-28) ou $Q_c = 1,1 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$

II.2.5.1.4. Monocouche homogène sur un substrat infini

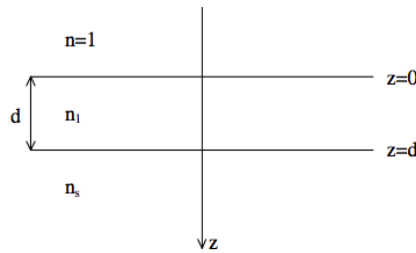


Figure II-18 : Couche homogène sur un substrat (Cousin F.)

Considérons maintenant une monocouche d'indice $n = n_1$ et d'épaisseur d entre l'air d'indice 1 et un substrat d'indice n_s et d'épaisseur infinie (Figure II-18). Sur un tel système, une partie de l'onde incidente va être réfléchiée sur la première interface en $z = 0$ et une partie transmise. De même, une partie de cette onde va être réfléchiée sur la seconde interface en $z = d$. Les deux ondes réfléchiées vont interférer, de façon constructive ou destructive selon leur déphasage, lié à la différence de

chemin optique, relié lui-même à l'épaisseur de la couche. La courbe de réflectivité présentera des franges d'interférences appelées franges de Kiessig (Figure II-19) dont la largeur est inversement proportionnelle à l'épaisseur totale du film.

Les conditions de continuité en $z = 0$ et en $z = d$ donnent pour ce système :

$$A_0 + B_0 = A_1 + B_1 \quad \text{Équation II-41}$$

$$A_0 q_0 - B_0 q_0 = A_1 q_1 - B_1 q_1$$

$$A_1 e^{iq_1 d} + B_1 e^{-iq_1 d} = A_s e^{iq_s d}$$

$$A_1 q_1 e^{iq_1 d} - B_1 q_1 e^{-iq_1 d} = A_s q_s e^{iq_s d}$$

Pour résoudre ces équations, nous utilisons le formalisme matriciel (formalisme D'abeles) qui consiste à écrire une matrice de transfert pour chaque interface :

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (1 + \frac{q_1}{q_0})/2 & (1 - \frac{q_1}{q_0})/2 \\ (1 - \frac{q_1}{q_0})/2 & (1 + \frac{q_1}{q_0})/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} \quad \text{Équation II-42}$$

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (1 + \frac{q_1}{q_0}) e^{iq_s d} e^{-iq_1 d} / 2 & (1 - \frac{q_1}{q_0}) e^{-iq_s d} e^{-iq_1 d} / 2 \\ (1 - \frac{q_1}{q_0}) e^{iq_s d} e^{iq_1 d} / 2 & (1 + \frac{q_1}{q_0}) e^{-iq_s d} e^{iq_1 d} / 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_s \\ B_s \end{pmatrix} \quad \text{Équation II-43}$$

Le calcul détaillé nous donne pour la réflectivité d'une monocouche sur un substrat infini l'expression si dessous :

$$\text{Équation II-44}$$

$$R = \frac{\cos(2q_1 d) \left[1 + \left(\frac{q_s}{q} \right)^2 - \left(\frac{q_1}{q} \right)^2 - \left(\frac{q_s}{q_1} \right)^2 \right] + 1 - 4 \frac{q_s}{q} + \left(\frac{q_s}{q} \right)^2 + \left(\frac{q_1}{q} \right)^2 + \left(\frac{q_s}{q_1} \right)^2}{\cos(2q_1 d) \left[1 + \left(\frac{q_s}{q} \right)^2 - \left(\frac{q_1}{q} \right)^2 - \left(\frac{q_s}{q_1} \right)^2 \right] + 1 + 4 \frac{q_s}{q} + \left(\frac{q_s}{q} \right)^2 + \left(\frac{q_1}{q} \right)^2 + \left(\frac{q_s}{q_1} \right)^2}$$

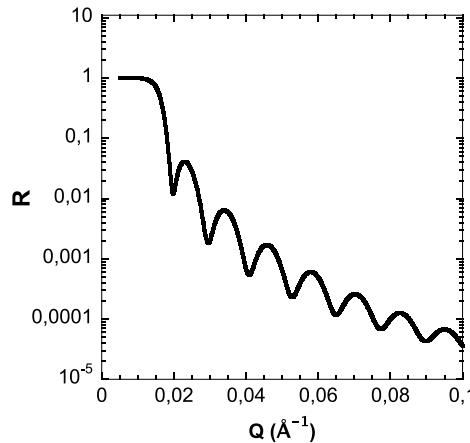


Figure II-19 : Réflectivité d'une couche d'or ($Nb = 4,5 \times 10^{-6} \text{ Å}^2$) de 500 Å d'épaisseur sur un substrat de silicium ($Nb = 2,07 \times 10^{-6} \text{ Å}^2$)

II.2.5.1.5. Système à n couches sur un substrat infini

Si l'on généralise maintenant à un nombre quelconque de couches m sur un substrat s. Les équations de continuité s'écrivent pour chaque interface n, avec n variant de 0 à s.

Équation II-45

$$\begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(1 + \frac{q_{n+1}}{q_n}\right) e^{iq_{n+1}d_{n+1}} e^{-iq_{n1}d_{n+1}/2} & \left(1 - \frac{q_1}{q_0}\right) e^{-iq_{n+1}d_{n+1}} e^{-iq_{n1}d_{n+1}/2} \\ \left(1 - \frac{q_{n+1}}{q_n}\right) e^{iq_{n+1}d_{n+1}} e^{iq_{n1}d_{n+1}/2} & \left(1 + \frac{q_1}{q_0}\right) e^{-iq_{n+1}d_{n+1}} e^{iq_{n1}d_{n+1}/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{n+1} \\ B_{n+1} \end{pmatrix}$$

Soit :

$$\begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} = M_n \begin{pmatrix} A_{n+1} \\ B_{n+1} \end{pmatrix} \quad \text{Équation II-46}$$

Avec M_n la matrice de transfert. On obtient ensuite par récurrence :

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} = M_0 \dots M_n \dots M_m \begin{pmatrix} A_s \\ B_s \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} A_s \\ B_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{21} \\ M_{12} & M_{22} \end{pmatrix} \quad \text{Équation II-47}$$

Et la réflectivité est alors exprimée par

$$R = \left| \frac{M_{12}}{M_{11}} \right|^2 \quad \text{Équation II-48}$$

II.2.5.1.6. La rugosité et l'interdiffusion

Dans les équations présentées jusqu'à présent, nous avons toujours considéré une interface parfaite entre la couche n et la couche n+1 i.e. présentant une discontinuité en escalier dans la fonction $Nb_n=f(z)$. Dans la réalité, les interfaces ne sont jamais si abruptes du fait de deux phénomènes qui sont la rugosité et l'interdiffusion. Ces deux phénomènes modifient l'expression de la réflectivité et on peut montrer qu'en multipliant la réflectivité obtenue dans le cas d'une interface parfaite entre n et n + 1 par un facteur de type Debye-Waller dont l'expression est donné dans l'Équation II-49, on rend bien compte de la réalité.

$$DW = \exp(-4q_n q_{n+1} \sigma_{n/n+1}^2) \quad \text{Équation II-49}$$

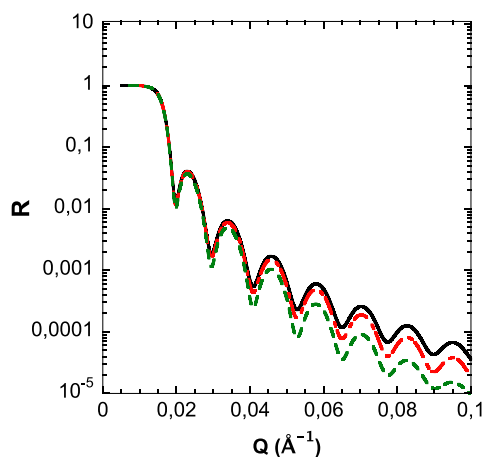


Figure II-20 : Effet de la rugosité sur la courbe de réflectivité de la Figure II-19 . Une rugosité de 10 Å a été utilisée pour la courbe rouge et 20 Å pour la verte.

II.2.5.2. Analyse des résultats

Nous avons vu dans les précédents paragraphes qu'il était possible de calculer numériquement par récurrence, la réflectivité d'un système à n couches, dès lors qu'on connaît l'épaisseur, la densité de longueur de diffusion et la rugosité pour chaque sous couche. L'analyse des données obtenues en NR consiste donc à simuler à l'aide d'un logiciel la courbe de réflectivité que donnerait un système à n couches dont on aura estimé les paramètres cités précédemment et à l'ajuster en faisant varier ces paramètres à la courbe expérimentale. L'analyse des données NR sous entend donc de connaître un minimum le système étudié dans la mesure où l'on va devoir créer un modèle pour le représenter. Il est donc nécessaire d'avoir auparavant utilisé d'autres techniques de caractérisation (dans notre cas l'AFM) pour avoir une idée grossière de certains des paramètres. Pour le traitement des données deux logiciels ont été utilisés : le logiciel Motofit (Nelson 2006) pour les mesures réalisés à l'interface solide/air et le logiciel Rascal pour les mesures réalisées à l'interface solide/liquide.

II.2.5.2.1. Le logiciel Motofit d'analyse des spectres de réflectivité

Le logiciel Motofit (Nelson A.) utilise le formalisme d'Abeles pour des interfaces stratifiées. L'interface du logiciel est présentée en Figure II-21. Pour simuler une courbe de réflectivité, il suffit de rentrer un nombre de sous couches désirées avec pour chacune une épaisseur, une rugosité, et une densité de longueur de diffusion (SLD). Ensuite, en lançant le programme de fit, ces paramètres sont optimisés afin d'obtenir une valeur de χ^2 la plus faible possible. La méthode de fit utilisée était la méthode « genetic » qui consiste à chercher un minimum global pour χ^2 , même si les hypothèses

de départ sont très éloignées de la solution finale. Le programme de fit tient également compte de la résolution $\Delta Q/Q$ qui comprend la résolution sur λ et sur θ .

Tous les films mesurés en NR ont été déposés sur des wafers de silicium recouverts d'une fine couche de polyélectrolytes. Les modèles de fit débuteront donc tous par le substrat de silicium, suivi d'une fine couche d'oxyde de silicium, et de la sous-couche de polyélectrolytes et enfin le reste du film multicouche (qui sera divisé ou non en plusieurs couches selon les cas).

A la fin de la procédure de fit i.e. quand la valeur de χ^2 la plus basse a été trouvée, on peut considérer que le modèle trouvé est le plus proche de la réalité. On a donc ainsi accès, à la structure interne de notre film multicouche à savoir : l'épaisseur, la rugosité et la densité de longueur de diffusion de chaque sous-couche. A partir de là, il est possible de calculer la fraction volumique en nanoparticules dans une sous couche. Nous avons effectué ce calcul pour avoir accès à la fraction volumique ϕ en NCC et GN en utilisant l'Équation II-50:

$$\rho_{GN} \phi_{GN} + \rho_{CNC} \phi_{CNC} + \rho_{air} \phi_{air} = \rho_{film} \quad \text{Équation II-50}$$

comme ρ_{GN} , ρ_{NCC} et ρ_{air} sont respectivement égales à $1,8 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, $1,9 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ et 0, l'Équation II-50 peut être simplifiée par :

$$(\phi_{GN} + \phi_{CNC}) \times 1,85 = \rho_{film} \quad \text{Équation II-51}$$

Pour les mesures effectuées sur le système (GN/NCC/XG/NCC), le principe de calcul est similaire.

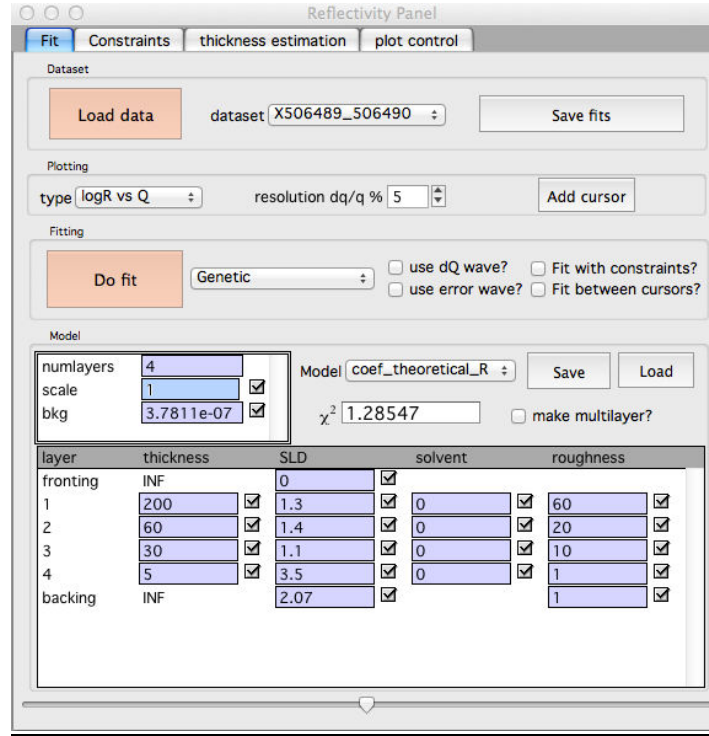


Figure II-21 : Interface du logiciel Motofit.

II.2.5.2.2. Le logiciel Rascal d'analyse des spectres de réflectivité

Le logiciel Rascal développé par Rob Barker fonctionne de la même manière que Motofit. L'avantage de ce dernier réside dans la possibilité d'ajuster simultanément les courbes de réflectivité d'un échantillon mesuré avec deux contrastes. La variation de contraste a été utilisée sur les films multicouches (GN/NCC) lors de l'étude de gonflement mais également sur les films (NCC/XG ou XGO) lors de l'étude de variation de l'humidité relative. L'utilisation de deux contrastes permet d'avoir accès à la porosité du film ou le pourcentage d'hydratation. Si l'on considère l'exemple précédent, mesuré cette fois-ci à l'interface solide/liquide, en utilisant pour une première mesure du D₂O et dans un second temps H₂O, on obtient les équations suivantes :

$$\rho_{GN} \phi_{GN} + \rho_{CNC} \phi_{CNC} + \rho_{D_2O} \phi_{D_2O} = \rho_{film \text{ gonflé dans } D_2O} \quad \text{Équation II-52}$$

$$\rho_{GN} \phi_{GN} + \rho_{CNC} \phi_{CNC} + \rho_{H_2O} \phi_{H_2O} = \rho_{film \text{ gonflé dans } H_2O} \quad \text{Équation II-53}$$

En combinant les Équation II-52 et Équation II-53, on obtient :

$$\rho_{D_2O} \phi_{D_2O} - \rho_{H_2O} \phi_{H_2O} = \rho_{film \text{ gonflé dans } D_2O} - \rho_{film \text{ gonflé dans } H_2O} \quad \text{Équation II-54}$$

Comme $\phi_{D_2O} = \phi_{H_2O} = \phi$ et $\rho_{D_2O} = 6.38$ et $\rho_{H_2O} = -0.56$, le pourcentage d'hydratation ϕ peut être calculé par :

$$\phi = \frac{(\rho_{\text{film gonflé dans } D_2O} - \rho_{\text{film gonflé dans } H_2O})}{6,94} \quad \text{Équation II-55}$$

Pour les mesures effectuées sur les films (NCC/XG ou XGO) à taux d'humidité variable pour deux contrastes (D_2O et H_2O), le principe de calcul est similaire.

II.2.5.3. Les réflectomètres

La réflectivité est définie comme le rapport entre l'intensité réfléchie et l'intensité incidente et ne dépend que du vecteur diffusion Q :

$$Q = \frac{4 \pi \sin \theta}{\lambda} \quad \text{Équation II-27}$$

Une expérience de réflectivité consiste donc à mesurer ces deux grandeurs pour différentes valeurs du vecteur diffusion. Deux stratégies sont alors possibles : la première qui consiste à faire varier θ est utilisée dans les réflectomètres (θ , 2θ) et la seconde qui consiste à faire varier λ et est en œuvre dans les réflectomètres à temps de vol (time of flight, TOF). Les réflectomètres utilisés pour ce projet appartiennent à la deuxième catégorie. Ils présentent l'avantage de ne pas déplacer l'échantillon lors de la mesure et de permettre ainsi des mesures à l'interface solide/liquide.

Puisque le neutron possède une masse m , il se déplace à une vitesse finie liée à sa longueur d'onde via la relation de de Broglie :

$$v = \frac{h}{m\lambda} \quad \text{Équation II-56}$$

avec h la constante de Planck

Concrètement, on envoie une impulsion de neutrons réalisée à l'aide d'un hacheur (chopper en anglais), au temps $t=0$ en incidence rasante sur l'échantillon puis on mesure le temps t mis par les neutrons pour atteindre le détecteur situé à une distance L du hacheur. On peut ainsi calculer la valeur de la longueur d'onde du neutron via :

$$\lambda = \frac{ht}{mL} \quad \text{Équation II-57}$$

Les neutrons utilisés pour les expériences ont une longueur d'onde typique de l'ordre de 3 à 30 Å, ils sont dits neutrons froids et possèdent des vitesses de l'ordre de 1000 m/s. Deux spectromètres fonctionnant en temps de vol situés à l'Institut Laue Langevin, la source de neutron européenne localisée à Grenoble, ont été utilisés pour les mesures de cette thèse : FIGARO et D17.

II.2.5.3.1. FIGARO (Fluid Interfaces Grazing Angles Reflectometer)

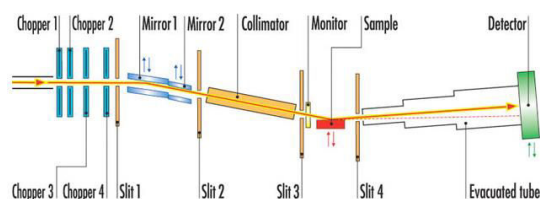


Figure II-22 : FIGARO FIGARO FIGARO

FIGARO est un spectromètre à temps de vol avec un plan de diffraction vertical possédant un flux élevé et une résolution modulable. Il est bien adapté pour l'étude de surfaces horizontales comme les liquides libres i.e. interface air/liquide ou liquide/liquide. L'utilisation de neutrons polarisés n'est néanmoins pas possible sur cet instrument. Un faisceau de neutrons contenant toutes les longueurs d'ondes (faisceau blanc) arrive sur l'instrument au niveau des choppers par le biais d'un guide de neutrons. Pour réduire le flux incident et changer la résolution, on utilise le système de choppers qui sont des disques faits d'un matériau absorbant les neutrons et possédant des fenêtres transparentes aux neutrons. La gamme de longueurs d'ondes disponibles est comprise entre 2 Å et 30 Å. Sur FIGARO, un système de quatre choppers, fonctionnant par couple de deux, permet de faire varier la résolution $\Delta\lambda/\lambda$ de 1,2% à 10%. Cette caractéristique est très intéressante dans le domaine de la matière molle car les mesures d'épaisseurs de couches fines ne nécessitent pas de hautes résolutions. Ainsi, en diminuant la résolution, on peut augmenter le flux de neutron atteignant l'échantillon. Un système de supers miroirs défléchit le faisceau entre -4° et 4° , permettant ainsi à ce dernier d'arriver sur la surface de l'échantillon soit par le haut, soit par le bas. Le système de miroirs est ensuite suivi par un guide de collimation de deux mètres pour éliminer le bruit de fond dû aux réflexions hors spéculaires des supermiroirs. Finalement, un système de fentes très précis est positionné à l'entrée de ce guide et devant l'échantillon. Un détecteur bidimensionnel est placé à 2850 mm de l'échantillon et peut subir une rotation selon l'axe vertical pour détecter le signal réfléchi à tous les angles.

II.2.5.3.2. D17

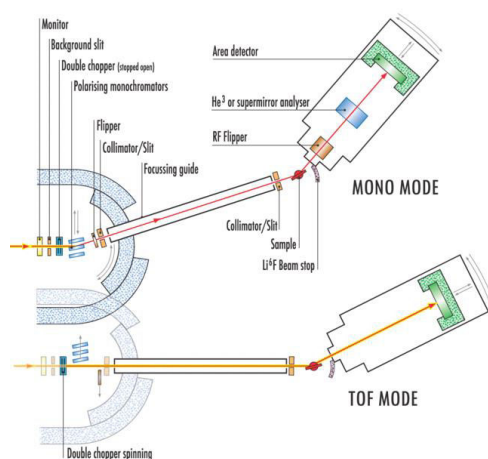


Figure II-23 : D17

Le réflectomètre D17 est un réflectomètre en temps de vol avec une géométrie de diffraction horizontale. Il est bien adapté à l'étude de l'architecture de surfaces dans les solides ou à l'interface solide/liquide. Le principe de fonctionnement est similaire à celui de FIGARO et ne sera pas réexposé. La différence majeure avec FIGARO, est que D17 possède plusieurs modes d'opération :

- Temps de vol, faisceau non polarisé
- Temps de vol, faisceau polarisé
- Monochromatique, non polarisé
- Monochromatique, polarisé

II.2.5.4. Descriptions des mesures

Lors d'une expérience, l'angle d'incidence θ_i sur la surface à étudier est très faible, variant typiquement de 0,5 à 5°. Aux vues des longueurs d'onde typiques, les vecteurs de diffusion accessibles sont compris dans une gamme variant de 0,005 à 0,3 Å⁻¹. Les épaisseurs de films accessibles sont de 10 à 5000 Å.

Deux types de géométries ont été utilisés : air/solide et solide/liquide comme présentées sur la Figure II-24.

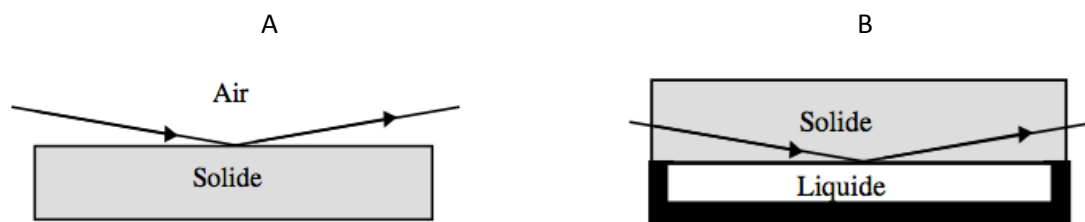


Figure II-24 : Les différentes géométries utilisées A) interface solide/air B) solide/liquide (Cousin F.)

Pour la géométrie solide/liquide, le faisceau doit traverser le solide et non le liquide car il est impossible pour un faisceau de neutrons de traverser un liquide sur plusieurs centimètres. Ceci est dû à la diffusion incohérente par laquelle un neutron peut être diffusé par des atomes, indépendamment de la position de ces atomes, sur tout l'espace. Cette probabilité est extrêmement forte pour l'hydrogène, moindre pour le deutérium et négligeable pour le silicium. Il en résulte qu'un liquide diffuse très fortement les neutrons, ce qui diminue donc la transmission du faisceau. Pour les mesures à l'interface solide/liquide, une cellule spéciale a été conçue à l'ILL (Wood Simon).

Pour la géométrie air/solide, deux configurations ont été utilisées : des mesures à l'air ambiant et des mesures dans une enceinte où l'humidité relative est contrôlée en faisant varier le taux d'eau (H_2O ou D_2O). Pour la seconde technique, une enceinte spéciale est utilisée permettant de fixer ce taux.

Les échantillons et les paramètres de mesure utilisés sont détaillés par la suite pour toutes les expériences effectuées.

II.2.5.4.1. Juin 2013

Les mesures ont été effectuées sur FIGARO. La réflectivité des films suivants :

$(GN/NCC\ 0\ mM\ NaCl)_{n,l}$ pour $n = 2,3,4$ et 7

$(GN/NCC\ 0\ mM\ NaCl)_{n,F}$ pour $n = 2,3,4$ et 7

$(GN/d-NCC\ 0\ mM\ NaCl)_{n,l}$ pour $n = 2,3,4$ et 7

$(GN/d-NCC\ 0\ mM\ NaCl)_{n,F}$ pour $n = 2,3,4$ et 7

a été mesurée pour 2 angles ($0,624^\circ$ et 3°) avec une résolution $\Delta Q/Q$ de 7%. Les échantillons les plus épais i.e. 7 bichouches, n'ont été mesurés que pour le premier angle avec une résolution de 2%.

II.2.5.4.2. Juin 2014

Les mesures ont été effectuées sur D17. La réflectivité des films suivants :

$(\text{GN/NCC } 10 \text{ mM NaCl})_{n,l}$ pour $n = 2, 3, 4$ et 7

$(\text{GN/NCC } 10 \text{ mM NaCl})_{n,F}$ pour $n = 2, 3, 4$ et 7

$(\text{NCC/XG/NCC/GN})_{n,l}$ pour $n = 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2$

a été mesurée pour 2 angles ($0,5^\circ$ et $1,5^\circ$) avec une résolution $\Delta Q/Q$ de 2%.

II.2.5.4.3. Septembre 2014

Pour étudier le gonflement des films (GN/NCC), la réflectivité à l'interface solide/liquide a été mesurée sur FIGARO. Une cellule spéciale a été fabriquée à ILL pour permettre le gonflement dans les solvants D_2O et H_2O . Les échantillons suivants :

$(\text{GN/h-NCC } 10\text{mM NaCl})_{n,l}$ avec $n = 4$ et 7

$(\text{GN/h-NCC } 10\text{mM NaCl})_{n,F}$ avec $n = 4$ et 7

$(\text{GN/h-NCC } 10\text{mM NaCl})_{n,N}$ avec $n = 2$ et 4 , N signifiant jamais séché
ont été mesurés pour 2 angles ($0,622^\circ$ et $1,98^\circ$) à 0,82% de resolution.

La réflectivité de :

$(\text{NCC/XG/NCC/GN})_{n,l}$ pour $n = 2$ et 3

a également été mesurée dans les mêmes conditions.

II.2.5.4.4. Mai 2015

Pour étudier le gonflement des films (GN/NCC) en fonction de l'humidité relative, la réflectivité à l'interface solide/air a été mesurée sur INTER (ISIS). L'humidité de l'air était contrôlée à l'aide de solutions saturées en sel. Les échantillons suivants :

$(\text{NCC/XG})_{5,l}$

$(\text{NCC/OXG})_{5,l}$

ont été mesurés pour 2 angles ($0,5^\circ$ et $2,3^\circ$) à 0,82% de resolution.

Chapitre III : Etudes structurale de films à base de nanocristaux de cellulose et de nanoplaquettes de gibbsite

III. Chapitre III : Etude structurale de films hybrides à base de nanocristaux de cellulose et de nanoplaquettes de gibbsite

Le premier volet de ce travail de recherche aura pour objectif l'étude structurale de films multicouches à base de nanocristaux de cellulose associés à un autre type de nanoparticules cristallines d'origine inorganique. Comme énoncé dans la partie étude bibliographique, notre choix s'est porté sur les nanoplaquettes de gibbsite (GN).

Dans une première partie, nous montrerons qu'avec des paramètres expérimentaux définis, il est possible de faire croître des films (GN/NCC) sur des wafers de silicium. Dans une seconde partie, nous étudierons l'influence sur la croissance des films multicouches de la variation de certains de ces paramètres à savoir la force ionique de la suspension de NCC, la présence ou l'absence d'une étape de séchage intermédiaire, la variation du facteur de forme des NCC et le temps de trempage. Pour analyser avec précision la structure interne des films, nous utiliserons dans une troisième partie la technique de réflectivité des neutrons. Dans une quatrième partie, nous confronterons tous les résultats obtenus pour discuter de l'influence de chaque paramètre sur l'architecture du film. Enfin, nous exposerons l'étude structurale de ces films en gonflement.

III.1. Elaboration de films (GN/NCC)

La technique d'élaboration des films utilisée est la méthode couche par couche par trempage décrite dans l'étude bibliographique et dans partie matériel et méthodes. Si aucune précision n'est ajoutée, le terme NCC désigne des nanocristaux de cellulose provenant du coton. Lors de l'utilisation de NCC provenant du tunicier la notation deviendra NCC_{tun} .

Certains paramètres tels que la concentration des suspensions et leur pH sont fixés et ne seront pas amenés à varier par la suite. La concentration des suspensions de NCC est fixée à 3,6 % m/m et celle des GN à 5 % m/m. Dans ces conditions, aucune des suspensions ne présente de phase cristal liquide.

La valeur du pH des suspensions est un paramètre important puisqu'il peut influencer sur l'état de charge des particules. Pour les NCC, cela n'a pas beaucoup d'importance car les groupements ester sulfate sont des acides forts, ils seront donc toujours dissociés et présenteront une charge négative. Pour les plaquettes de gibbsite, la situation est plus complexe. Nous avons énoncé dans le

chapitre 1 que suivant le pH ces dernières pouvaient présenter une charge positive ($\text{pH} < 10$) ou négative ($\text{pH} > 10$). Par ailleurs, les GN possédant deux points isoélectriques (celui des côtés est à $\text{pH} = 7$ et celui des faces à $\text{pH} = 10$), la répartition des charges varie avec le pH. Pour nos dépôts, le pH utilisé est de 5. A ce pH ci, les plaquettes sont chargées positivement avec des charges localisées de préférence sur les côtés (Wierenga *et al.* 1998). On peut cependant supposer que certaines se trouvent également sur les faces.

Pour démontrer la possibilité de préparer des films multicouches entièrement composés des deux types de nanoparticules, nous avons utilisé dans un premier temps le protocole I (cf Chapitre 2) qui consiste à introduire une étape de séchage intermédiaire entre chaque étape d'adsorption. Par ailleurs, la force ionique de la suspension de NCC n'a pas été modifiée. Dans ces conditions, nous avons construit des films pour des nombres de bicouches, n , croissants jusqu'à $n = 15$ sur des wafers de silicium recouverts d'une sous-couche de polyélectrolytes. La sous-couche se terminant par une couche de PSS chargé négativement, le film débute par une couche de GN. L'épaisseur de ces films a été déterminée par AFM.

Comme le montre la Figure III-1, l'épaisseur du film augmente avec le nombre de bicouches. Après un premier régime de croissance lent pour $n < 6$, une croissance linéaire avec un incrément par bicouche de 48 nm est observée. Ce résultat prouve que les interactions NCC-GN sont favorables à la construction de films multicouches hybrides.

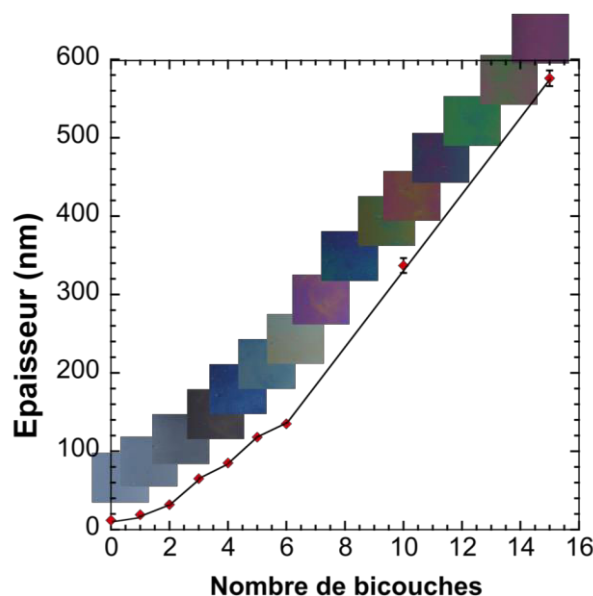


Figure III-1 : Evolution de l'épaisseur en fonction du nombre de bicouches n pour un film $(\text{GN}/\text{NCC})_{n,l}$. Les points expérimentaux sont reliés par des lignes servant de guide pour les yeux. Pour chaque bicouche, une photographie de la surface montrant les couleurs d'interférence est présentée.

La Figure III-1 présente également les couleurs d'interférences produites par la surface. Ces couleurs proviennent des interférences entre les faisceaux lumineux réfléchis à l'interface air/film et l'interface film/substrat. Les couleurs sont relativement homogènes sur toute la surface du film et on constate un changement drastique de couleur à chaque nouvelle adsorption de bicouche. Ce phénomène est synonyme d'une architecture contrôlée et uniforme dans le plan (xy). Par ailleurs, ces couleurs sont la preuve d'une croissance effective. De telles interférences ont déjà été observées sur différents systèmes (NCC/polymère) (Cranston and Gray 2008, Cerclier *et al.* 2011, Cerclier *et al.* 2011, Dammak *et al.* 2013). Les films sont donc suffisamment uniformes et de faible rugosité pour permettre la séparation des différentes couleurs composant le spectre de la lumière blanche.

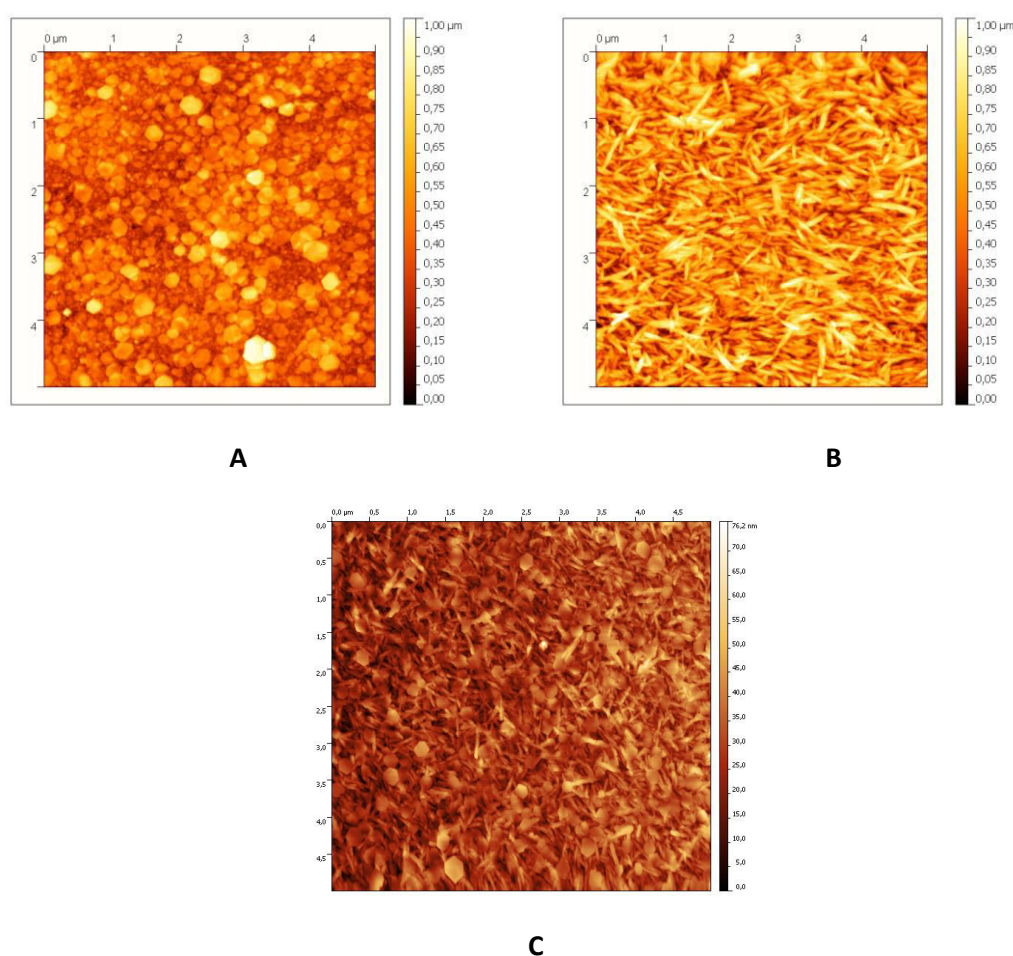


Figure III-2 : Images ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) de topographie de surface obtenues en AFM (Tapping mode) pour des films $(\text{GN}/\text{NCC})_{n,l}$ avec $n = 0,5$ (A) ; $n = 1$ (B) et $n = 2,5$ (C)

Des images de topographie enregistrées en AFM d'échantillons $(\text{GN}/\text{NCC})_{n,l}$ pour $n = 0,5$; 1 et 2,5 sont présentées sur la Figure III-2. La Figure III-2A correspond à la première couche de plaquettes déposée sur la sous-couche de polyélectrolytes. On constate que les plaquettes s'adsorbent de façon plane puisqu'aucune inclinaison n'est observée même lorsque les plaquettes

se superposent. Cette configuration est favorisée par la très faible rugosité (2 nm) de la sous-couche de polyélectrolytes. La densité en nanoparticules est très élevée, ce qui nous laisse penser qu'il existe de fortes interactions électrostatiques entre la dernière couche de PSS, fortement chargée négativement, et les plaquettes de gibbsite.

La Figure III-2B correspond à l'étape suivante i.e. l'adsorption d'une couche de NCC sur la couche de GN déjà déposée. Ici encore, une très forte densité en NCC est observée et plus aucune plaquette hexagonale n'est décelable, suggérant une forte interaction électrostatique entre les GN et les NCC menant à un recouvrement total de la couche de plaquettes par les bâtonnets. Aucune orientation préférentielle des NCC n'est détectée et si l'on regarde avec attention cette image, on constate que la couche de NCC semble composée de plus d'une monocouche de NCC. La Figure III-2C nous prouve de façon indéniable, que le processus d'adsorption des GN sur 2 bicouches (GN/NCC) fonctionne. La seule différence avec la Figure III-2A est que les plaquettes ne sont pas toutes déposées de façon parfaitement plane mais certaines sont inclinées. Cela est probablement dû à la rugosité de la couche de NCC, autour de 6-7 nm qui correspond à la hauteur de ces nanoparticules. Il est difficile pour cette image d'évaluer la densité en GN du fait des diverses orientations des plaquettes. Néanmoins, cette densité est probablement suffisante pour permettre l'inversion de charge de surface nécessaire à la poursuite de la croissance. Cette hypothèse sera confirmée par la suite par des mesures de potentiel Zeta de surface.

Ces résultats montrent qu'il est possible de construire par interactions électrostatiques des films entièrement constitués de nanoparticules en associant des NCC organiques de géométrie 1D et des GN inorganiques de géométrie 2D. Les films obtenus possèdent une architecture contrôlée et relativement uniforme dans le plan malgré la forte polydispersité des nanoparticules en suspension et en dépit d'une faible densité de charge des NCC.

III.2. Modulation de l'architecture

Les résultats de la partie III.1 constituent une preuve de concept pour l'élaboration de films (GN/NCC). Dans un second temps, nous avons cherché à savoir si il était possible de moduler l'architecture interne de ces films en jouant sur les paramètres physico-chimiques. Pour ce faire, trois stratégies ont été adoptées :

- 1) omettre ou non l'étape de séchage intermédiaire i.e. utiliser soit le protocole I soit le protocole F (cf Chapitre Matériel et méthodes),
- 2) modifier la force ionique de la suspension de NCC,

- 3) jouer sur le facteur de forme des NCC,
- 4) modifier le temps de trempage.

Nous exposerons successivement l'influence de ces quatre paramètres sur la croissance des multicouches (GN/NCC).

III.2.1. Influence d'une étape de séchage intermédiaire

Pour l'élaboration des films, deux protocoles distincts peuvent être utilisés : protocole I & protocole F (Cf Chapitre 2)

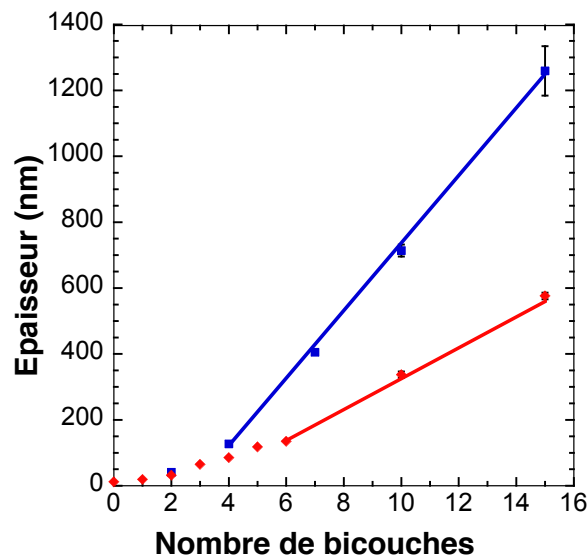


Figure III-3 : Evolution de l'épaisseur en fonction du nombre de bicouches pour des films $(GN/NCC)_{n,I}$ représentés par \blacklozenge et $(GN/NCC)_{n,F}$ représentés par \bullet . Les droites soulignent les parties linéaires.

La Figure III-3 montre la croissance de deux films (GN/NCC) réalisés dans les mêmes conditions (i.e pH, concentration, force ionique des suspensions et temps de trempage fixés), l'un construit avec le protocole I et l'autre avec le protocole F. Une croissance linéaire est obtenue dans les deux cas mais le protocole F conduit à un incrément moyen par bicouche de 100 nm bien supérieur à celui de 48 nm calculé pour le protocole I. Pour 15 bicouches, une épaisseur de 1,25 μm a pu être mesurée pour $(GN/NCC)_{n,F}$ contre 576 nm pour $(GN/NCC)_{n,I}$. Les multicouches $(GN/NCC)_{n,F}$ présentent également des couleurs d'interférence. Cependant, celles-ci sont moins homogènes que lorsqu'une étape de séchage intermédiaire est introduite (Figure III-4).



Figure III-4 : Photographie de films $(GN/NCC)_{5,F}$ à gauche et $(GN/NCC)_{5,I}$ à droite.

III.2.2. Influence de la force ionique de la suspension de NCC

Afin de moduler la croissance et l'architecture, des films ont été construits avec deux suspensions de NCC : une contenant 10 mM de chlorure de sodium notée $(GN/NCC\ 10\ mM\ NaCl)_n$ et l'autre sans addition de sel notée $(GN/NCC)_n$. Les deux suspensions proviennent d'un même lot de NCC concentré à 6 % m/m puis dilué à 3,6 % m/m avec une solution de NaCl dans un cas et de l'eau distillée dans l'autre. Quel que soit le protocole de séchage utilisé, on constate sur la Figure III-5 un effet très marqué de l'addition de sel sur la construction des films. D'une part, la croissance des films $(GN/NCC\ 10\ mM\ NaCl)_n$ est plus lente que celle des films $(GN/NCC)_n$. Des incréments moyens par bicouche de 14 nm et 21 nm, ont été mesurés pour les systèmes $(GN/NCC\ 10\ mM\ NaCl)_{n,I}$ et $(GN/NCC\ 10\ mM\ NaCl)_{n,F}$, respectivement. D'autre part, en présence de 10 mM NaCl dans la suspension de NCC, la croissance des films est parfaitement linéaire dès les premières bicouches alors que sans addition de sel la croissance débute par une augmentation lente jusqu'à $n = 4-5$ avant d'atteindre un régime linéaire.

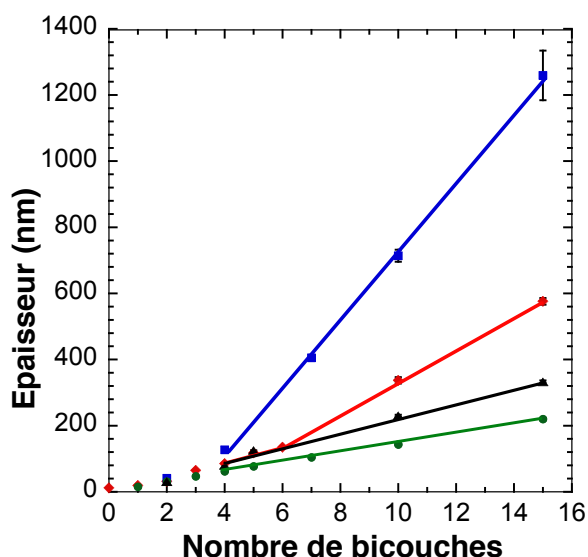


Figure III-5 : Evolution de l'épaisseur en fonction du nombre de bicouches pour des films $(GN/NCC)_{n,I}$ (♦), $(GN/NCC)_{n,F}$ (■), $(GN/NCC\ 10\ mM\ NaCl)_{n,F}$ (▲) et $(GN/NCC\ 10\ mM\ NaCl)_{n,I}$ (●). Les lignes soulignent les parties linéaires.

Les effets obtenus sur la croissance semblent effectifs pour une quantité faible de sel monovalent ajouté dans la suspension de NCC. La question est à présent de savoir à partir de quelle quantité les effets se font ressentir. En utilisant uniquement le protocole I, nous avons construit des films $(\text{GN}/\text{NCC } x \text{ mM NaCl})_{n,l}$ avec x égal à 1; 5 et 10. Les épaisseurs sont mesurées en AFM et comparées à la croissance obtenue pour le système $(\text{GN}/\text{NCC})_{n,l}$ pour lequel $x=0$. Les résultats sont présentés sur la Figure III-6. Les points expérimentaux des multicouches construits avec des suspensions de NCC pour lesquelles 1, 5 ou 10 mM NaCl ont été ajoutés, sont superposés. Par ailleurs, pour un nombre de bicouches égal, les films présentent les mêmes couleurs d'interférence quelle que soit la quantité de sel ajoutée. Ces films sont donc de même épaisseur homogène sur des surfaces de taille centimétrique (Figure III-7).

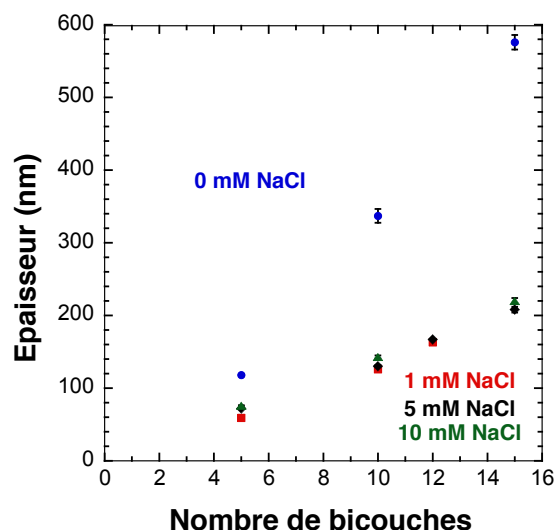
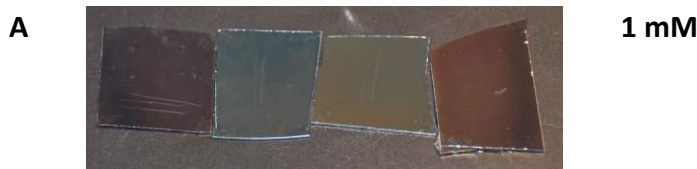


Figure III-6 : Influence de la force ionique sur la croissance de films $(\text{GN}/\text{NCC } x \text{ mM NaCl})_{n,l}$ pour $x = 0$ (●), $x = 1$ (■), $x = 5$ (◆) et $x = 10$ (▲)

Ces résultats montrent que les effets d'addition d'un sel monovalent comme le chlorure de sodium dans la suspension de NCC se font sentir dès 1 mM. Autrement dit, une faible quantité de sel monovalent suffit à modifier l'architecture de nos films et tout ajout supplémentaire n'a pas d'influence plus marquée.



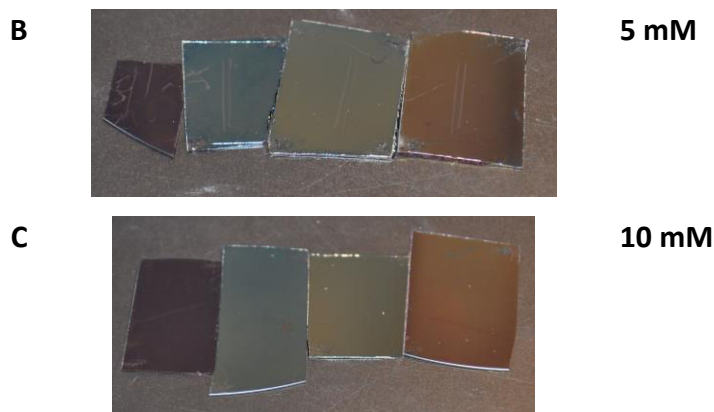


Figure III-7 : Photographies de films $(GN/NCC \times mM NaCl)_{n,l}$ pour $n = 5,5 ; 10,5 ; 12,5$ et $15,5$ (de gauche à droite) avec $x = 1$ (A), $x = 5$ (B) et $x = 10$ (C). Les rayures sur les échantillons proviennent des mesures d'épaisseur en AFM.

Nous sommes donc en mesure, en omettant ou non la présence d'une étape de séchage intermédiaire et en modifiant la force ionique de la suspension de NCC, de générer des croissances très différentes aux architectures variées.

III.2.1. Influence du temps de trempage

Le reproche souvent fait au mode de déposition par trempage est le temps relativement long nécessaire à l'obtention de multicouches. En effet, celui-ci est de l'ordre de 15 minutes pour les systèmes classiques (Jean *et al.* 2008) et correspond au temps d'adsorption et de réarrangement des constituants, en particulier des chaînes de polymère. Afin de tester l'influence du temps de trempage sur les films « tout nanoparticules », une étude a été réalisée sur des films (GN/NCC 10 mM NaCl) pour des temps de trempage de 15 minutes, 5 minutes, 1 minute et 10 s avec le protocole de séchage I (Figure III-8) ou F (Figure III-9).

Pour le protocole I, les incréments par bicouche mesurés sont proches avec des valeurs respectivement de 14, 13, 13 et 12 nm pour 15 min, 5 min, 1 min et 10 s, respectivement. Pour le temps le plus faible l'incrément est légèrement plus faible. Par ailleurs, la linéarité est remarquable dans les 4 cas. La technique de déposition couche par couche en introduisant des étapes de séchage intermédiaires est robuste et nous permet de diminuer les temps de trempage à 10 s en modifiant très peu la valeur de l'incrément par bicouche.

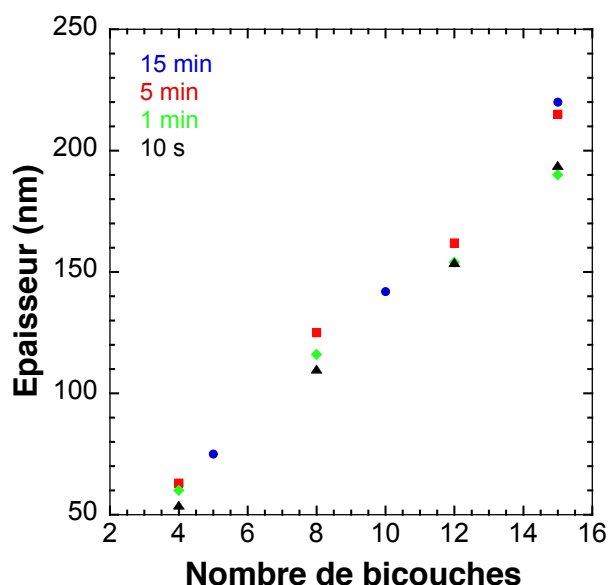


Figure III-8 : Evolution de l'épaisseur en fonction du nombre de bicouches pour des films (GN/NCC 10 mM NaCl)_{n,l} réalisés avec des temps de trempage de 15 min (●), 5 min (■), 1 min (◆) et 10 s (▲).

Dans le cas où aucune étape de séchage intermédiaire n'est introduite, la situation est radicalement différente et on constate sur la figure III-10 que la croissance dépend fortement du temps de trempage. Un incrément de 23 nm a été mesuré lorsque le temps de trempage est de 15 minutes contre 9 nm pour 10 s. Ces résultats nous montrent que l'absence d'étapes de séchage intermédiaire conduit à des croissances radicalement différentes mais apparemment toujours linéaires.

L'influence du temps de trempage observé pour le protocole F et non pour le protocole I suggère des modes de construction très différents et une influence de la diffusion dans le cas de l'absence d'une étape de séchage.

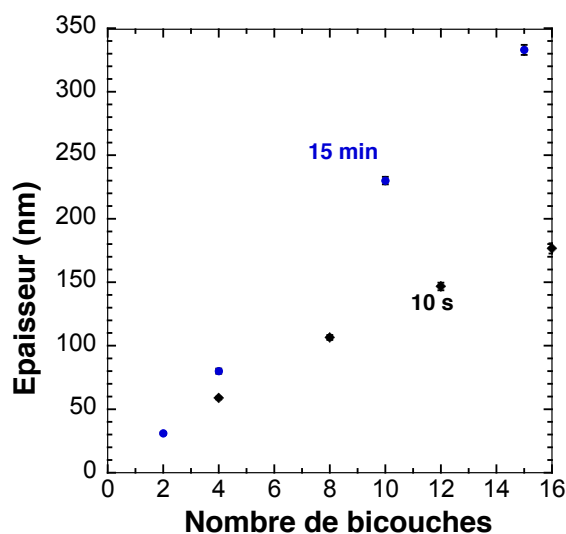


Figure III-9 : Evolution de l'épaisseur en fonction du nombre de bicouches pour des films (GN/NCC 10 mM NaCl)_{n,F} réalisés avec des temps de trempage de 15 min (■) et 10s (◆).

III.2.2. Influence du facteur de forme des NCC

Afin d'étudier l'influence du facteur de forme des NCC sur la croissance des films (GN/NCC), nous avons remplacé les NCC de coton par des NCC de tunicier. La concentration de la suspension de tunicier a été fixée à 0,41 m/m % et aucun sel n'a été ajouté. Pour la croissance des films (GN/NCC_{tun}), les deux protocoles I et F ont été utilisés. Toutefois, il s'est avéré qu'uniquement le protocole I produisait des films homogènes et dont l'épaisseur augmentait avec le nombre de bicouches (Figure III-10). On en déduit que la croissance échoue. La présence d'une étape de séchage est donc indispensable pour la construction des films (GN/NCC_{tun}).



Figure 65 : Photographie de films (GN/NCC_{tun})_{n,I} à gauche et (GN/NCC_{tun})_{n,F} à droite

Nous avons fait croître des films (GN/NCC_{tun})_{n,I} jusqu'à 15 bicouches (Figure III-11). La croissance obtenue est linéaire sur toute la gamme étudiée et correspond à un incrément par bicouche de 9 nm. Cette valeur est beaucoup plus faible que tous les incréments mesurés dans le cas de films (GN/NCC), quel que soit le protocole ou la force ionique utilisée. Ces films présentent également des couleurs d'interférence comme le montre la Figure III-11. Comme pour le coton, ces couleurs sont relativement homogènes sur toute la surface du film. La seule différence est que le changement de couleur est moins abrupt du fait d'un incrément par bicouche moindre.

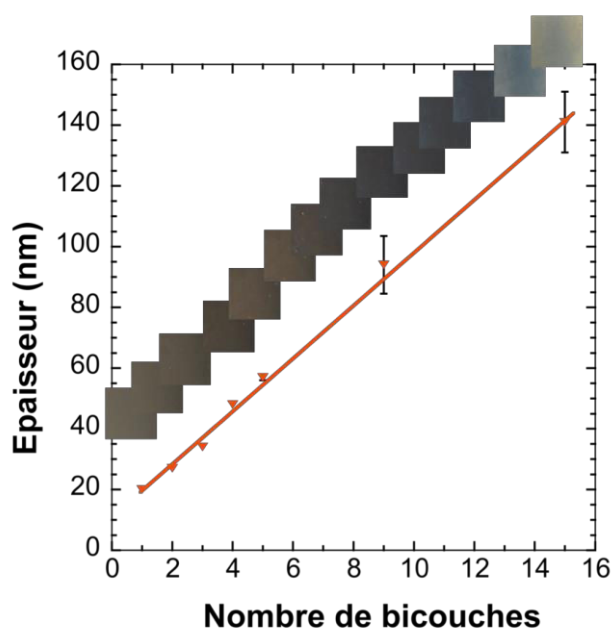


Figure III-11 : Evolution de l'épaisseur en fonction du nombre de bicouches pour un film $(GN/NCC_{tun})_{n,l}$. Les points expérimentaux sont reliés par des lignes pour servir de guide pour les yeux. Les images correspondent à des photographies de la surface des films montrant les couleurs d'interférences.

La topographie des films (GN/NCC_{tun}) a été observée en AFM (Figure III-12). La Figure III-12A correspond à la première couche de GN sur la sous-couche de polyélectrolytes. Comme pour la Figure III-2, on note une densité en GN très élevée. La Figure III-12B correspond à l'étape suivante, c'est-à-dire l'adsorption d'une couche de NCC de tunicier sur la couche de plaquettes. On constate la présence de longs nanocristaux de tunicier mais à la différence du cas des NCC de coton, la densité est nettement moins élevée, les films semblent plus poreux. La surface pourrait être comparée à une pile de mikado. Enfin, sur la Figure III-12C, correspondant à l'adsorption d'une couche de GN sur la première bicouche (GN/NCC_{tun}) , on observe des GN adsorbées sur les nanocristaux de tunicier. Les plaquettes ne s'adsorbent pas toutes de façon parfaitement plane et certaines sont inclinées. La proportion en GN semble plus faible que dans le cas de films multicouches faits avec des NCC de coton. Par ailleurs, il semblerait que certaines plaquettes de faible diamètre viennent s'adsorber dans les pores de la couche de NCC inférieure.

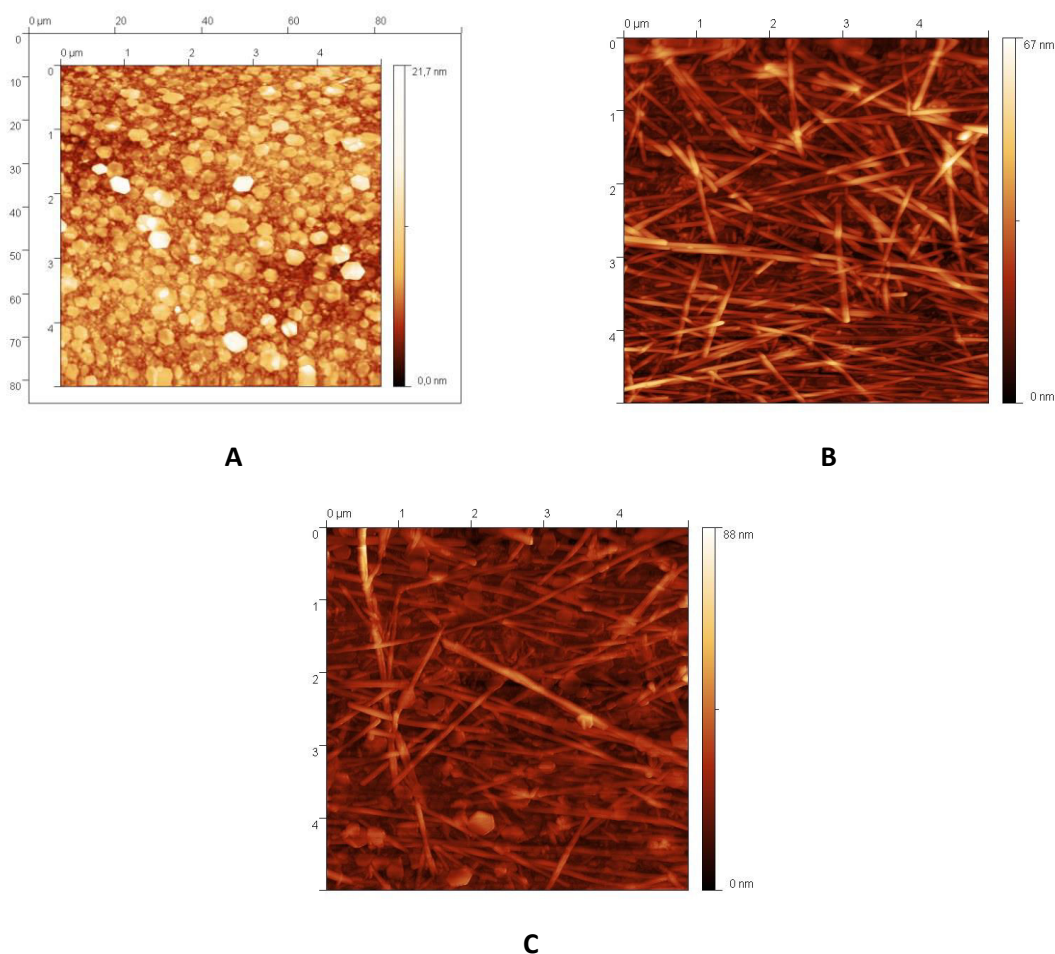


Figure III-12 : Images ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) de topographie de surface obtenues en AFM (Tapping mode) pour des films $(\text{GN}/\text{NCC}_{\text{tun}})_{n,\text{I}}$ avec $n = 0,5$ (A) ; $n = 1$ (B) et $n = 1,5$ (C)

L'utilisation de NCC de facteur de forme élevée conduit donc à des structures poreuses et d'incrément par bicouche faible (8 nm).

III.3. Etude structurale par réflectivité des neutrons

Toutes les mesures précédentes réalisées en AFM rendent compte de l'influence des paramètres physico-chimiques sur l'évolution de l'épaisseur totale des multicouches en fonction du nombre croissant de bicouches. Des images de topographie nous ont également donné un aperçu de la surface externe des films. Toutefois, ces données ne fournissent aucune information concernant la structure interne des films. Afin de compléter les données obtenues en AFM et ainsi caractériser de manière fine l'architecture de ces films, des mesures de réflectivité des neutrons (RN) ont été réalisées. L'étude a été menée sur les systèmes $(\text{GN}/\text{NCC } 0 \text{ ou } 10 \text{ mM NaCl})_{n,\text{I ou F}}$ i.e. les quatre systèmes représentés sur la Figure III-5. La réflectivité des neutrons nous permettra d'avoir accès à la structure interne des 4 systèmes multicouches le long d'un axe normal à la surface du substrat (axe z). L'idée est ici de voir dans quelle mesure la variation de la force ionique de la suspension de NCC et la présence d'une étape de séchage influent sur l'architecture interne. Toutes les mesures de réflectivité ont été réalisées à l'interface air/solide.

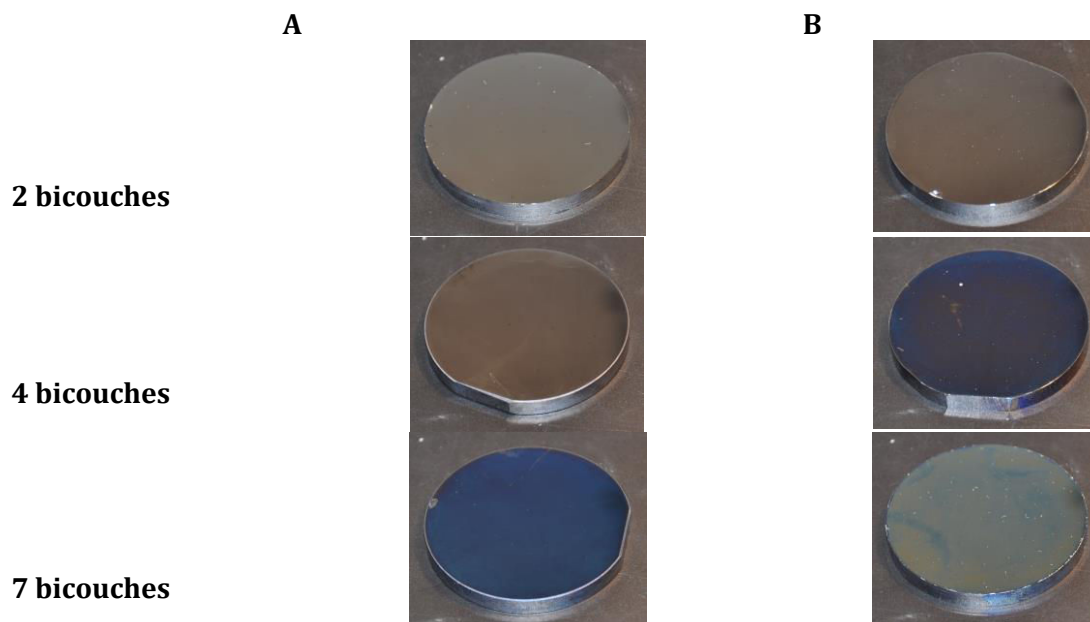


Figure III-13 : Photographie des échantillons utilisés pour les mesures de réflectivité des neutrons. En colonne (A) se trouvent les films $(\text{GN}/\text{NCC } 10 \text{ mM NaCl})_{n,\text{I}}$ et en (B) les films $(\text{GN}/\text{NCC } 10 \text{ mM NaCl})_{n,\text{F}}$. Le nombre de bicouches est indiqué dans la colonne la plus à gauche.

Comme énoncé dans le chapitre 2, les mesures de RN ont été réalisées sur des films déposés sur des wafers de silicium de 5 cm de diamètre et 0,5 cm d'épaisseur qui permettent l'illumination

par les neutrons d'une grande surface (Figure III-13). On constate sur ces photos, qu'il est possible de produire des films relativement homogènes et sans défaut sur de larges surfaces. En accord avec les résultats énoncés précédemment, les films de la colonne A réalisés avec des étapes de séchage, sont plus homogènes que ceux de la colonne B obtenus sans séchage intermédiaire.

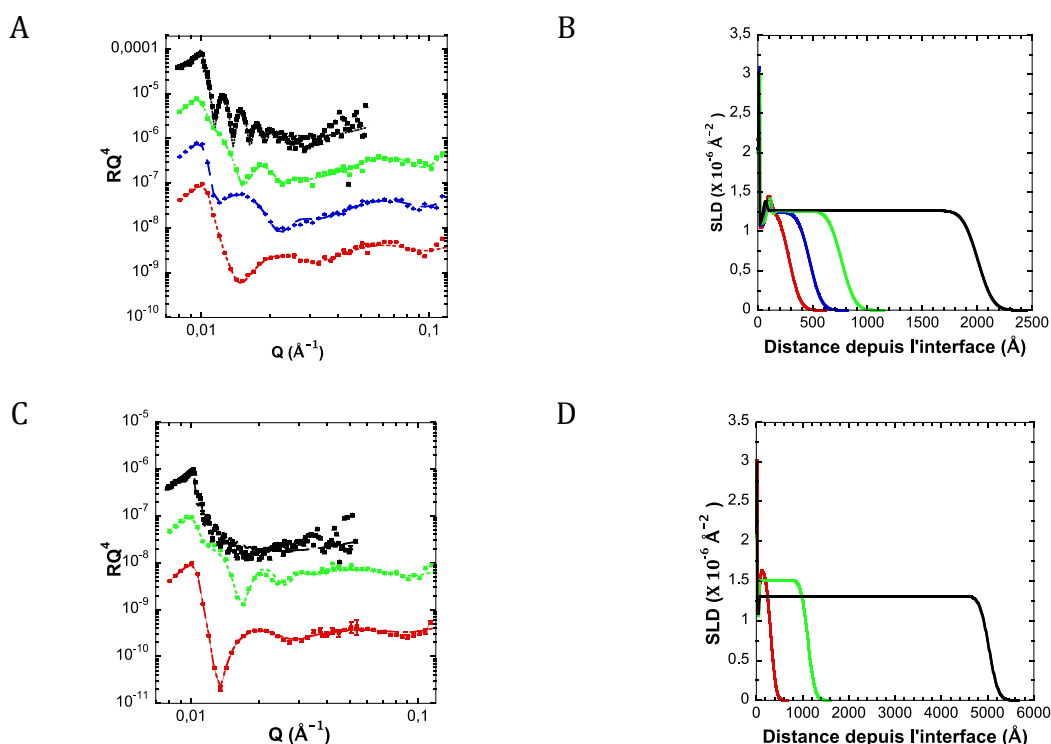
III.3.1. Etude à l'interface solide/air

La Figure III-14 montre les spectres de réflectivité des 4 systèmes étudiés. La représentation $RQ^4 = f(Q)$ a été privilégiée afin de s'affranchir de l'influence du substrat et de mettre en valeur les caractéristiques des films. On constate que tous les spectres présentent des oscillations appelées franges de Kiessig dont la largeur est inversement proportionnelle à l'épaisseur totale du film. Lorsque n augmente, les franges de Kiessig sont décalées vers des valeurs moindres de Q et la distance interfranges diminue. Cela montre une augmentation de l'épaisseur totale des films, en accord avec les résultats d'AFM. L'amplitude des oscillations diminue rapidement avec Q , probablement à cause de la rugosité des films. La présence de franges témoigne de l'existence d'interfaces bien définies et relativement homogènes sur toute la surface. Pour les échantillons à 7 bicouches, un plus grand nombre d'oscillations est observé car les films sont plus épais. Les franges de Kiessig ont pu être observées dans ce cas grâce à la plus haute résolution utilisée (Cf Chapitre 2). Dans tous les spectres, il n'est détecté aucun pic de Bragg contrairement à d'autres systèmes à base de NCC et polymères (Jean *et al.* 2008). Cela est probablement dû au manque de contraste entre les deux constituants du fait de l'utilisation de NCC hydrogénés (h-NCC) de densité de longueur de diffusion proche de celle des nanoplaquettes.

Toutes les courbes de réflectivité ont été ajustées à l'aide d'un modèle comme explicité dans la partie matériel et méthodes. Ce modèle se compose de 5 couches successives : le substrat de silicium, une première couche fine d'oxyde de silicium, la sous-couche de polyélectrolytes, la première couche de plaquettes de gibbsite et enfin le reste du film. D'autres stratégies pour lesquelles la dernière couche était divisée en plusieurs sous-couches ont été envisagées mais ne présentaient aucune amélioration dans la valeur du χ^2 . De plus, la très forte rugosité de la couche la plus externe rendrait les valeurs de densité de longueur de diffusion (SLD) des couches sous-jacentes peu fiables. La pertinence de nos modèles est confirmée par la justesse avec laquelle les fits épousent les courbes expérimentales mais également par l'accord entre les épaisseurs mesurées par AFM et celles extraites par NR (Figure III-15).

En plus de l'épaisseur totale, les profils de SLD extraits de l'analyse RN nous permettent d'avoir accès à la fraction volumique en nanoparticules (calcul détaillé dans le chapitre 2) et également à la rugosité externe des 4 systèmes. Toutes ces données sont résumées dans le tableau

III-1 . On constate que les valeurs de fraction volumique en nanoparticules ainsi que leurs évolutions avec le nombre de bicouches varient selon les systèmes. Pour le système $(\text{GN}/\text{NCC})_{n,l}$, la SLD de la couche la plus externe du modèle, correspondant au film (GN/NCC) , varie peu avec le nombre de bicouches déposées, suggérant une fraction volumique constante avec le nombre de bicouches suivant l'axe z . En utilisant l'équation II-51, une fraction volumique totale en nanoparticules de 70% a été calculée. Cette tendance est également observée pour le système $(\text{GN}/\text{NCC } 10 \text{ mM})_{n,l}$. La SLD est constante avec le nombre de bicouches et une fraction volumique plus élevée de 81% a été calculée. Il semblerait donc que la présence d'une étape de séchage intermédiaire génère des fractions volumiques constantes le long du film. Pour les systèmes $(\text{GN}/\text{NCC})_{n,F}$ et $(\text{GN}/\text{NCC } 10 \text{ mM})_{n,F}$, la fraction volumique varie avec le nombre de bicouches. Extrêmement élevée pour $n=2$, elle décroît avec le nombre de bicouches et atteint pour $n=7$ une valeur finale égale à celle obtenue avec le protocole I. On note toutefois que cette diminution n'est pas si marquée dans le cas $(\text{GN}/\text{NCC } 10 \text{ mM NaCl})$. On peut supposer que la fraction volumique des films $(\text{GN}/\text{NCC } 0)_{n,F}$ continuerait de diminuer pour des valeurs de $n>7$. Il nous a été impossible de réaliser des mesures RN sur des films $(\text{GN}/\text{NCC})_{n,F}$ plus épais pour confirmer cette hypothèse car la résolution de la technique est alors trop faible. Par ailleurs, on note que les valeurs de fraction volumique sont toujours plus importantes lorsque les films sont construits avec une suspension de NCC à 10 mM NaCl.



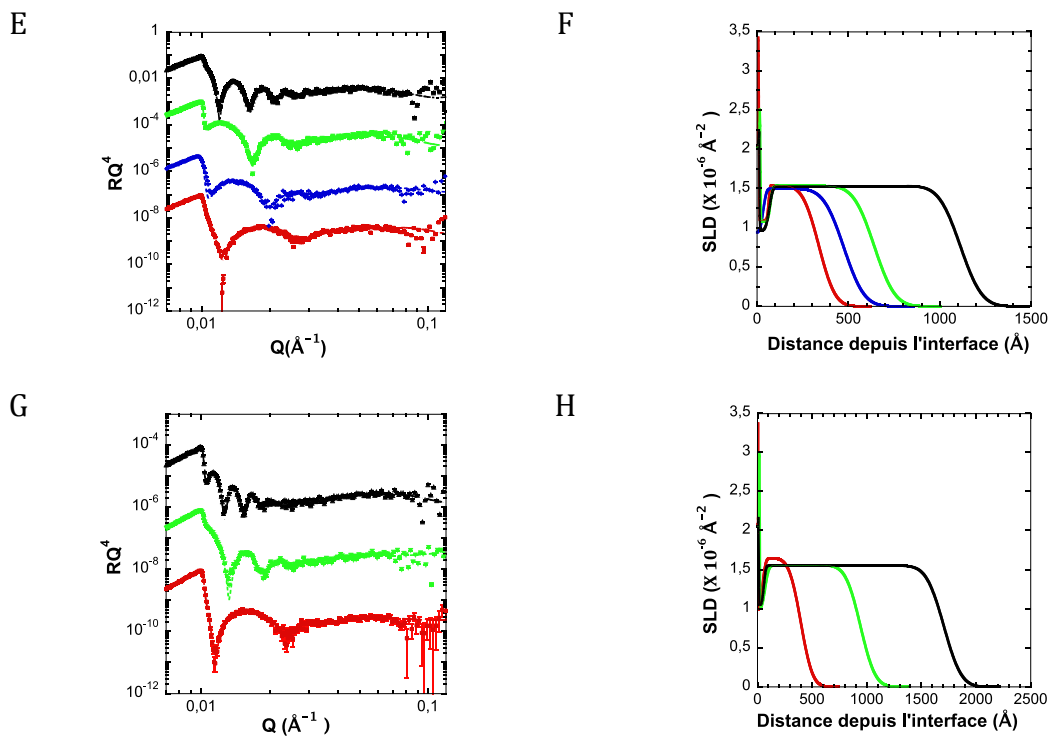


Figure III-14 : Spectres de réflectivité et profils de densité de longueurs de diffusion (SLD) correspondants pour des films $(\text{GN}/\text{NCC})_{n,l}$ (A&B), $(\text{GN}/\text{NCC})_{n,F}$ (C&D), $(\text{GN}/\text{NCC } 10 \text{ mM})_{n,l}$ (E&F), $(\text{GN}/\text{NCC } 10 \text{ mM})_{n,F}$ (G&H). Les mesures ont été faites pour $n = 2$ (■), $n = 3$ (◆), $n = 4$ (▼) et $n = 7$ (▲).

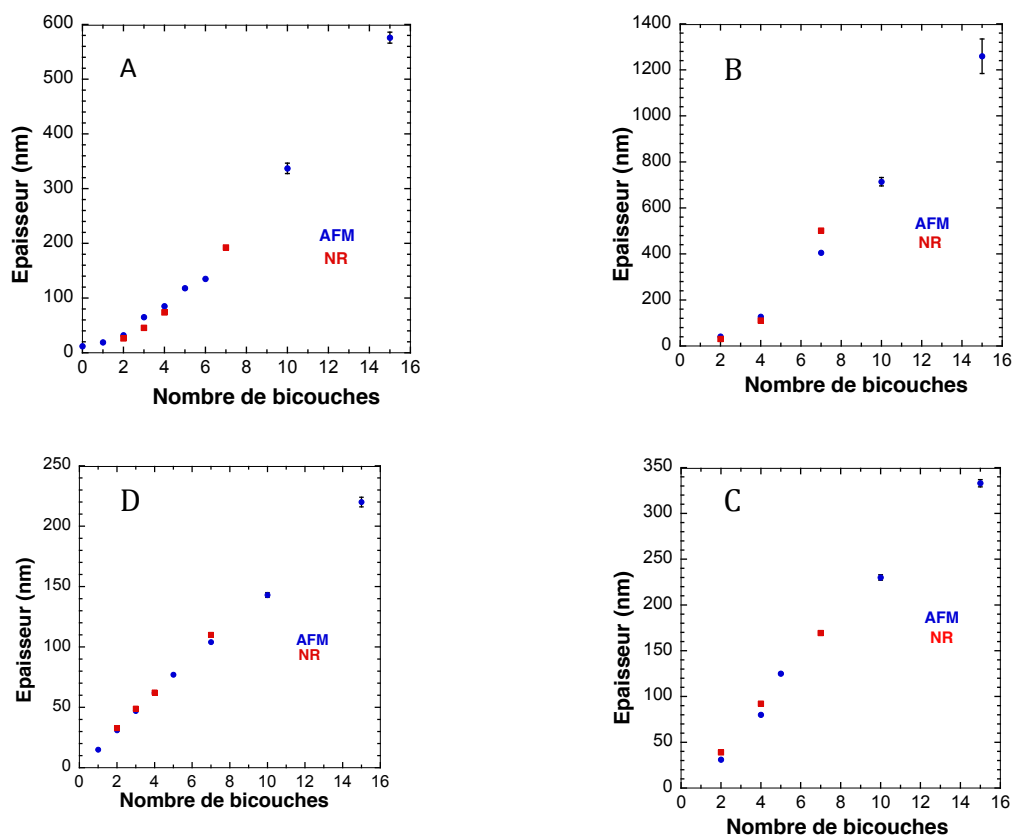


Figure III-15 : Evolution de l'épaisseur mesurée par AFM (●) et RN (■) en fonction du nombre de bicouches pour les systèmes $(GN/NCC)_{n,I}$ (A), $(GN/NCC)_{n,F}$ (B), $(GN/NCC\ 10\ mM)_{n,I}$ (C), $(GN/NCC\ 10\ mM)_{n,F}$ (D)

Tableau III-1 : Epaisseurs, rugosités et fraction volumique en nanoparticules des 4 systèmes multicouches (GN/NCC 0 ou 10 mM NaCl)_{n, I ou F}

n	Protocole de séchage	NaCl (mM)	Epaisseur (nm)	Rugosité (nm)	ϕ nanoparticules (%)
2	I	0	26,3	8	70
3				8	
4				9,5	
7				10,9	
2	F			8,8	86
4				12	81
7				15	70
2	I	10	32,8	7	81
3				8,7	
4				8,9	
7				9,2	
2	F			8,4	89
4				10,6	84
7				12,6	84

La Figure III-16 montre l'évolution de la rugosité externe des 4 systèmes multicouches en fonction du nombre de bicouches. On constate que quel que soit le système étudié, cette rugosité augmente en fonction du nombre de bicouches mais reste toutefois inférieure à la quinzaine de nanomètres sur la gamme sondée. Les paramètres expérimentaux semblent influencer sur cette rugosité. Les films (GN/NCC 10 mM)_{n,I} et (GN/NCC)_{n,I} possèdent les rugosités les plus faibles laissant penser que l'introduction d'une étape de séchage intermédiaire est le facteur déterminant pour l'obtention de films multicouches de moindre rugosité. Dans une moindre mesure, on peut également supposer que l'augmentation de la force ionique, diminue la rugosité car le couple (GN/NCC10 mM NaCl)_{n,I} & (GN/NCC)_{n,I} possède une rugosité plus faible que le couple (GN/NCC)_{n,F} & (GN/NCC 10 mM NaCl)_{n,F}. Enfin, on constate que le système (GN/NCC 10 mM NaCl)_{n,I}, en plus de présenter les valeurs de rugosité les plus basses, semble avoir un plateau au-delà de n>3. La rugosité n'augmenterait donc plus à partir de la troisième bicouche et se stabiliserait à 9 – 9,5 nm.

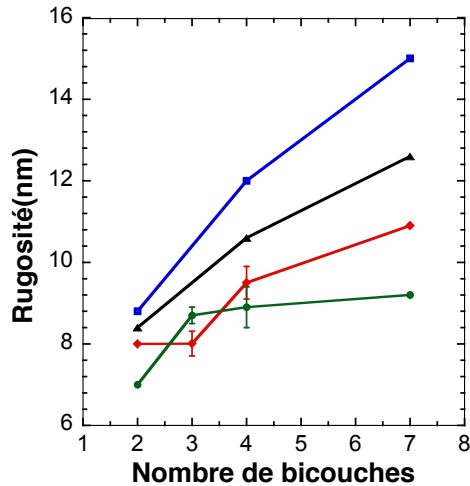


Figure III-16 : Evolution de la rugosité extraite des données de NR pour des films $(GN/NCC)_{n,I}$ (◆), $(GN/NCC)_{n,F}$ (■), $(GN/NCC\ 10\ mM\ NaCl)_{n,F}$ (▲) et $(GN/NCC\ 10\ mM\ NaCl)_{n,I}$ (●)

III.3.2. Etude à l'interface solide/liquide

Afin d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes entrant en jeu lors des étapes de séchage, nous avons réalisé des mesures RN à l'interface solide/liquide sur des films $(GN/NCC\ 10\ mM\ NaCl)$ jamais séchés, c'est-à-dire des films construits par adsorption successive et conservés dans l'eau. Ils seront notés $(GN/NCC\ 10\ mM)_{n,N}$. Pour ces mesures, deux contrastes (film/D₂O et film/H₂O) ont été utilisés afin de nous permettre d'avoir accès au taux d'hydratation du film le long de l'axe normal à la surface (Cf Chapitre 2). Les résultats sont présentés Figure III-17. A l'inverse des mesures à l'interface air/solide, les spectres sont beaucoup plus mous et ne semblent pas présenter de franges de Kiessig. En réalité, elles sont bien présentes mais difficilement visualisable pour deux raisons. La première vient de l'épaisseur des films qui est à la limite de la résolution de la technique et la seconde du faible contraste entre le milieu extérieur (D₂O ou H₂O) et le film, ce dernier étant fortement hydraté.

Les spectres ont été ajustés à partir d'un unique jeu de paramètres pour les deux solvants et ont permis d'établir les profils de SLD sur la Figure 17 B. Cette procédure a permis d'extraire sans ambiguïté le taux d'hydratation de chaque couche constituant le film. Comme précédemment, le modèle débute par le substrat de silicium, une fine couche d'oxyde de silicium, la sous-couche de polyelectrolytes, une première couche correspondant à la première couche de GN et enfin le reste du film. Pour les deux nombres de bicouches testés ($n=2$ ou 4), la structure globale des films $(GN/NCC)_{n,N}$ à l'état humide est identique. Elle consiste en une fine couche d'environ 15 nm correspondant probablement à la première couche de nanoplaquettes avec un pourcentage

d'hydratation de 78%, surmontée d'une couche épaisse extrêmement hydratée (220 nm hydratée à 91% pour $n=2$ et 346 nm hydratée à 87 % pour $n=4$).

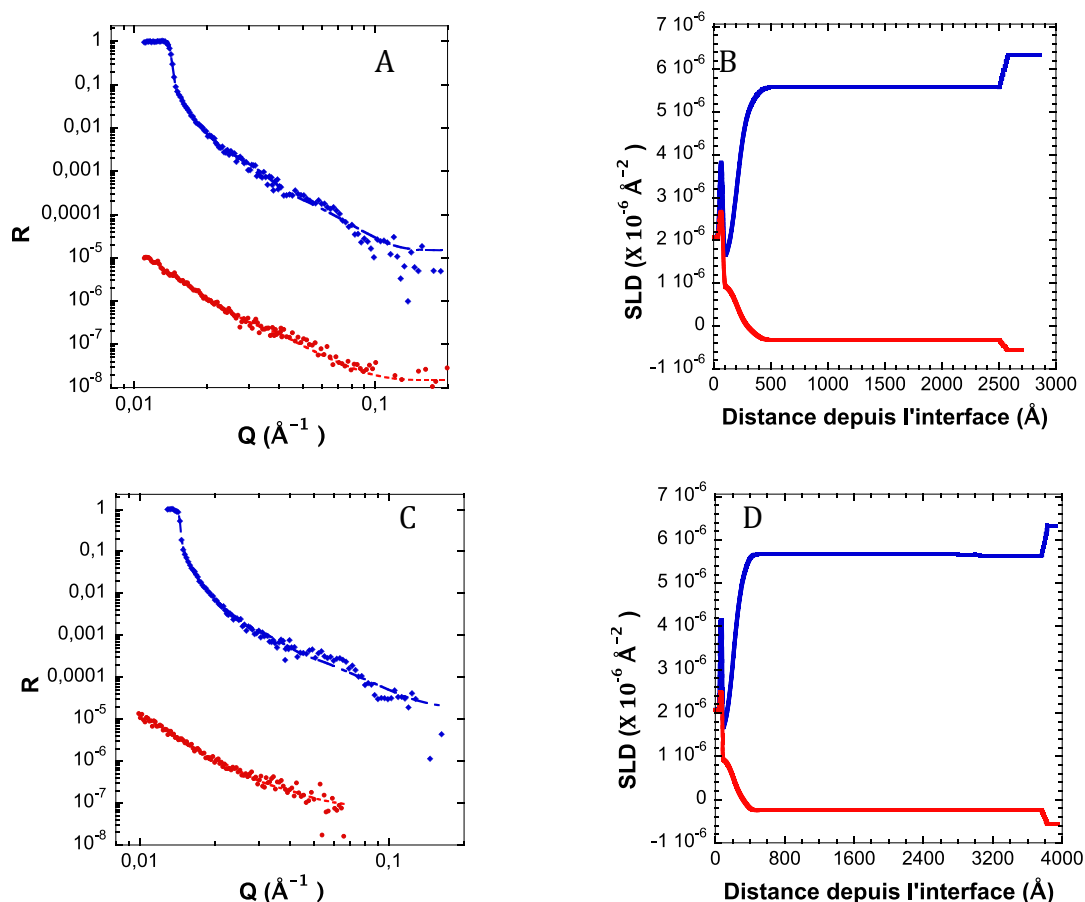


Figure III-17 : Spectres de réflectivité des neutrons et profils de densités de longueur de diffusion correspondantes pour les films (GN/NCC 10 mM NaCl) avec $n = 2$ (A&B) et $n = 4$ (C&D). Les mesures effectuées dans D_2O sont en bleu et H_2O en rouge.

Pour une valeur de force ionique fixée (10 mM NaCl), les épaisseurs mesurées diffèrent profondément lorsque le film est séché (Protocole I ou F) ou si il ne l'est jamais (Protocole N). En effet, pour $n=2$, l'épaisseur du film non séché est de 248 nm alors qu'il est de 33 nm pour le protocole I et 39 nm pour le protocole F. Pour $n=4$, l'épaisseur du film non séché est de 374 nm alors qu'il est de 62 nm pour le protocole I et 92 nm pour le protocole F. Vraisemblablement, le séchage produit un effondrement de la structure, diminuant ainsi les épaisseurs et augmentant la fraction volumique en nanoparticules.

III.4. Discussion sur la structure interne des films

La discussion portera dans un premier temps sur les films (GN/NCC) à base de NCC issus du coton où nous évoquerons l'influence de la force ionique et du protocole de séchage sur l'architecture

interne des films. Nous traiterons dans une seconde partie des films (GN/NCC_{tun}) où nous évoquerons l'influence du facteur de forme.

III.4.1. Architecture interne des films (GN/NCC)

En jouant sur deux paramètres expérimentaux : la force ionique de la suspension de NCC et la présence d'une étape de séchage, il nous a été possible de moduler l'architecture sur une large gamme. Quatre systèmes multicouches ayant chacun une structure interne et un incrément par bicouche propres ont été obtenus :

- (GN/NCC)_{n,I} avec un incrément par bicouche de 48 nm
- (GN/NCC)_{n,F} avec un incrément par bicouche de 100 nm
- (GN/NCC 10mM NaCl)_{n,I} avec un incrément par bicouche de 14 nm
- (GN/NCC 10 mM NaCl)_{n,F} avec un incrément par bicouche de 21 nm

Les différentes croissances et architectures décrites sont la conséquence de la succession et/ou de la combinaison de différents types de forces d'interaction dont l'intensité et la portée varient en fonction des paramètres physico-chimiques de construction. En confrontant les données expérimentales obtenues en AFM et en RN, accompagnées de données supplémentaires de mesures d'angle de contact et de mesures de potentiel Zeta, nous tenterons d'expliquer la construction des films et de donner une image de l'architecture finale.

III.4.1.1. Architecture des cas extrêmes : $(\text{GN}/\text{NCC } 10 \text{ mM NaCl})_{n,I}$ & $(\text{GN}/\text{NCC})_{n,F}$

Films $(\text{GN}/\text{NCC } 10 \text{ mM NaCl})_{n,I}$

La construction des films $(\text{GN}/\text{NCC } 10 \text{ mM NaCl})_{n,I}$ débute par l'adsorption d'une couche de GN sur la sous-couche de polyelectrolytes. Cette sous couche terminée par du PSS présente une forte densité de charge ce qui favorise l'adsorption par interactions électrostatiques d'une couche dense de GN. Nous avons pu constater que dans cette première couche les plaquettes venaient s'adsorber de façon parfaitement plane (Figure III-2A). Cette géométrie est favorisée par la faible rugosité de la sous couche de polyelectrolytes, mais également par la présence d'une étape de séchage qui induit des forces de capillarité lors du retrait de l'eau du film.

La seconde étape consiste en l'adsorption d'une couche de NCC sur cette première couche dense de GN. Malgré leur faible densité de charges négatives ($0,5 \text{ e.nm}^{-2}$), les interactions électrostatiques des NCC avec la couche très positivement chargée de GN (5 e.nm^{-2}) sont suffisantes pour promouvoir l'adsorption d'une monocouche de dense de NCC. Nos observations en AFM montrent en effet une surface de NCC de fraction volumique élevée (Figure III-2B). La forte densité est attribuée à la présence de sel dans la suspension de NCC qui entraîne un écrantage entre les charges des groupements ester sulfates. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons immergé un wafer de silicium recouvert d'une couche de PAH dans deux suspensions de NCC : une sans ajout de sel et l'autre avec addition de 10 mM NaCl . Les surfaces ont ensuite été observées en AFM (Figure III-18).

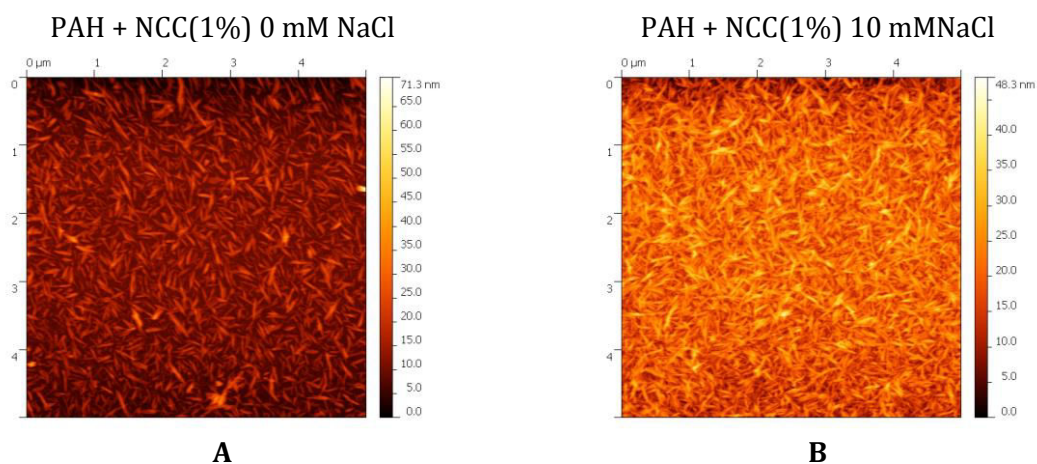


Figure III-18 : Images ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) de topographie de surface obtenues en AFM (Tapping mode) pour une couche de NCC déposée sur une couche de PAH réalisée avec une suspension à 1% m/m et 0 mM NaCl (A) ou 1% m/m et 10 mM NaCl (B)

On observe clairement sur les images de topographie que l'utilisation d'une suspension à 10 mM NaCl produit des surfaces de plus forte densité surfacique en NCC. La densification des couches

de NCC observée avec l'ajout d'une faible quantité de sel dans la suspension de NCC est en accord avec les travaux de thèse d'Abir Dammak (Dammak 2014). Dans ses travaux de recherche, elle a pu montrer qu'en augmentant la force ionique d'une suspension de NCC, en ajoutant 5 mM NaCl à une suspension de NCC à 3 g/L, la porosité de films (NCC/XG) diminuait suite à une densification de la couche de CNC. Les effets de l'addition de faibles quantités de sel sur les suspensions de NCC ont déjà été étudiées dans la formation et l'organisation de phases cristal liquide (Araki and Kuga 2001, Hirai *et al.* 2009). L'addition de trace d'électrolytes influence le comportement colloïdal de NCC en diminuant leur volume hydrodynamique par réduction de la double couche électrique autour des NCC (Boluk *et al.* 2011). Par ailleurs, il a été démontré par des mesures de SANS qu'il est possible d'agréger des NCC en suspension en diminuant voire supprimant les répulsions entre les nanoparticules en augmentant la force ionique (Cherhal *et al.* 2015).

De plus, nous avons constaté que les effets de sel se font ressentir même pour des quantités extrêmement faibles : les croissances pour les films $(GN/NCC \times NaCl)_{n,l}$ avec $n = 1, 5$ ou 10 mM NaCl étaient similaires (Figure III-6). L'écrantage des charges est donc effectif dès 1 mM NaCl. Il semblerait que l'ajout de 1 mM NaCl suffise à provoquer l'écrantage et que tout ajout dans la limite de 10 mM n'entraîne pas de modification de la croissance ou de la fraction volumique. Dammak *et al.* ont également constaté des effets marqués sur la croissance des films NCC/XG pour des quantités de sel ajouté aussi faibles que 5 mM NaCl.

La figure III-5 montre que la croissance des films $(GN/NCC \ 10 \text{ mM NaCl})_{n,l}$ est parfaitement linéaire et ceci dès les premières bicouches avec un incrément par bicouche de 14 nm. En considérant les dimensions de chacune des nanoparticules, à savoir 7 nm pour la hauteur des NCC de coton et 4 nm pour l'épaisseur des GN, on peut penser que les bicouches déposées correspondent à l'adsorption d'une monocouche de plaquettes et d'une monocouche de NCC. Cette hypothèse nous semble particulièrement raisonnable quand on la compare à des films (NCC/XG) pour lesquels une épaisseur de 7-9 nm par bicouche a été mesurée par AFM et RN (Jean *et al.* 2009). Les données RN révélaient une structure interne constituée d'une monocouche de NCC (7nm) surmontée d'une fine couche de polymère (2 nm).

La présence de monocouches peut sembler surprenante quand on considère la densité de charge de chacune des nanoparticules. En effet, les GN sont nettement plus chargées, avec une densité surfacique de 5 e.nm^{-2} contre $0,5 \text{ e.nm}^{-2}$ pour les NCC. On pourrait s'attendre à des couches multiples de NCC afin de compenser la forte densité de charge des GN. Cependant, la densité de charge n'est pas l'unique élément rentrant en jeu, il faut également considérer la géométrie et les dimensions des objets. L'adsorption de couches duales ou de monocouches a été observée par Moreau *et al.* dans les films multicouches (NCC/PAH) (Moreau *et al.* 2012). Le PAH étant nettement plus chargé que les NCC, une monocouche n'est pas suffisante pour générer l'inversion de charge.

Or, avec une solution de PAH à 1 M NaCl, les chaînes de polymères sont en conformation pelote ce qui génère des bouts de chaînes qui traversent la première couche de NCC et sont ainsi disponibles pour une seconde adsorption. A l'inverse quand la solution de PAH ne contient pas de sel, les chaînes se trouvent en conformation plane et ne laissent aucun bout de chaînes disponible pour la seconde adsorption. On observe alors dans ce cas-ci des monocouches de NCC. Ce dernier cas de figure ressemble à la situation rencontrée avec les NCC et les GN. Bien que nettement plus chargées, la géométrie rigide des GN et le fait qu'elles se déposent de façon parfaitement plane, ne permet pas un accès à leur charge pour une deuxième couche de NCC lorsqu'une première couche de bâtonnets est déjà adsorbée.

L'adsorption successive de couches très dense de NCC et de GN générées par la présence de sel et d'une étape de séchage intermédiaire devrait générer des structures très stratifiées. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des mesures complémentaires d'angles de contact sur des films $(GN/NCC\ 10\ mM\ NaCl)_{n,I}$ et $(GN/NCC\ 10\ mM\ NaCl)_{n,F}$. Pour les deux protocoles, l'angle de contact a été mesuré pour des films terminés par une couche de NCC pour $n = 5, 10, 12$ et 15 bicouches et pour des films terminés par une couche de plaquettes pour $n = 5,5 ; 10,5 ; 12,5$ et $15,5$ bicouches (Figure III-19).

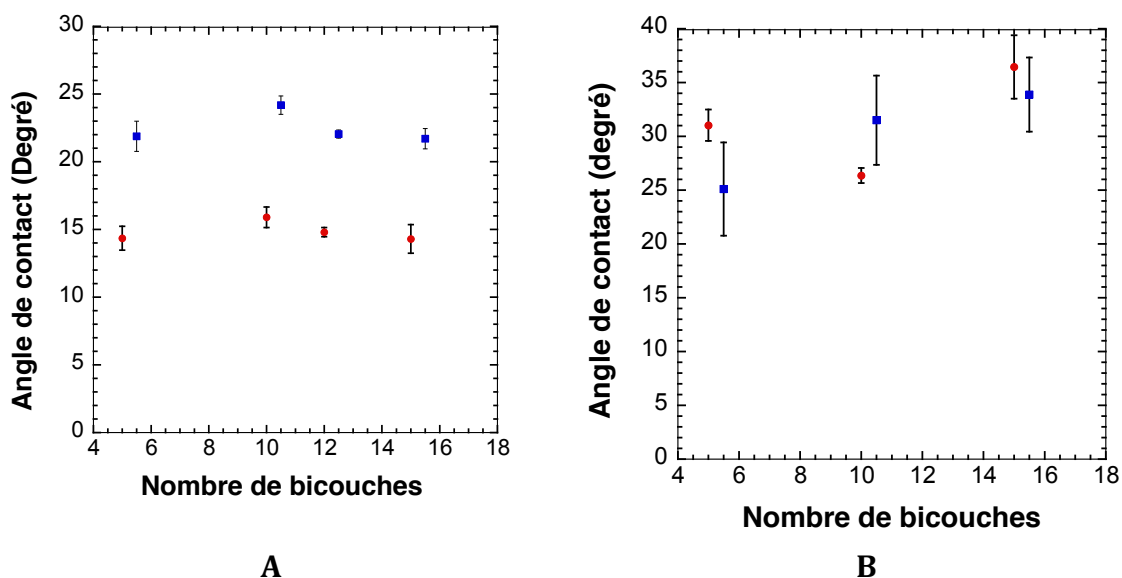


Figure III-19 : Angles de contact en fonction du nombre de bicouches pour les systèmes $(GN/NCC\ 10\ mM\ NaCl)_{n,I}$ (A) et $(GN/NCC\ 10\ mM\ NaCl)_{n,F}$ (B). Les ■ correspondent à des films terminés par une couche de GN et les ● par une couche de NCC.

Lorsque les films sont construits avec le protocole I, un changement net de l'angle de contact est détectable entre les films terminés NCC et les films terminés GN. Les couches de NCC se différencient bien des couches de GN. Autrement dit, la stratification est bien marquée. A l'inverse, pour les films réalisés avec le protocole F, on ne constate pas de changement dans l'angle de contact

entre les films terminés NCC et les films terminés GN. On ne fait donc pas la différence entre les couches de NCC et celles de GN. Les couches contiennent vraisemblablement les deux types de nanoparticules. On peut donc en conclure qu'en présence de sel et d'étapes de séchage intermédiaire, le film multicouche est fortement stratifié même si aucun pic de Bragg n'est détecté sur les données RN. L'absence de pics de Bragg sur les données RN est due à l'absence de contraste entre les deux constituants du fait de l'utilisation de NCC hydrogénés (h-NCC) de densité de longueur de diffusion proche de celle des nanoplaquettes.

Les architectures plus stratifiées des films $(GN/NCC\ 0\ \text{ou}\ 10\ \text{mM}\ NaCl)_{n,l}$ vont dans le même sens que les couleurs d'interférences beaucoup plus homogènes de ces systèmes comparées à celles des systèmes $(GN/NCC\ 0\ \text{ou}\ 10\ \text{mM}\ NaCl)_{n,F}$ (Figure III-4). Des films plus homogènes dus à la présence d'une étape de séchage ont déjà été reportés dans la littérature (Moreau *et al.* 2012). Selon les auteurs, lors des étapes de séchage, les molécules d'eau sont éjectées du film générant des films plus denses renforcés par des interactions non électrostatiques comme les liaisons hydrogènes. Ce phénomène s'applique au cas des films (GN/CNC) .

Nous avons réalisé des mesures de potentiel Zeta de surface sur les films $(GN/NCC\ 10\ \text{mM}\ NaCl)_{n,l}$ afin d'évaluer la charge surfacique des multicouches à chaque étape d'adsorption. Les mesures ont été réalisées pour $n > 6$ pour s'affranchir de l'influence de la sous-couche de polyélectrolytes.

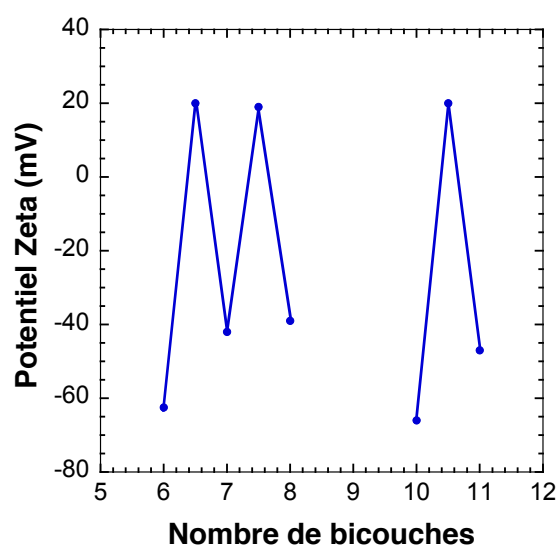


Figure III-20 : Evolution du potentiel Zeta de surface en fonction du nombre de bicouches de films $(GN/NCC\ 10\ \text{mM}\ NaCl)_{n,l}$

La Figure III-20 montre une nette inversion de charge entre les couches de NCC dont le potentiel oscille entre -40 et -60 mV et les couches de GN qui présentent un potentiel relativement constant de +20 mV. Ces résultats sont intéressants car ils confirment d'une part qu'il existe une

réelle stratification entre les couches NCC et GN mais également que malgré la faible densité de charge des NCC et le fait qu'ils ne se déposent qu'en monocouche, il existe bien une inversion de charge qui permet a priori une croissance infinie. Cette inversion est possible car les couches de NCC sont extrêmement denses et que la distance ($\sim 7\text{nm}$) qui sépare la surface de la couche de GN chargée positivement de la surface externe négative de la couche de NCC est suffisamment importante.

Les mesures d'angle de contact et de potentiel Zeta de surface montrent une grande répétabilité des valeurs quand le nombre de bicouches croît. Ceci nous montre que le processus de croissance des films (GN/NCC 10 mM NaCl) se répète à l'identique : les incréments, les fractions volumiques en nanoparticules (ou la porosité) et les rugosités sont similaires à chaque étape. L'incrément constant est confirmé par la parfaite linéarité de la croissance sur la gamme $0 \leq n \leq 15$ (Figure III-5). La porosité constante des films le long de l'axe z quel que soit le nombre de bicouches déposées est avérée par la valeur constante de SLD suivant l'axe z du multicouche. Cette situation est représentée pour tous les systèmes sur la Figure III-21. Par ailleurs, on constate sur cette figure, que les systèmes préparés avec 10 mM NaCl possèdent des SLD plus élevées que celles obtenues avec les suspensions sans sel. Cela se traduit numériquement par une porosité de 19% pour les films (GN/NCC 10 mM NaCl)_{n,I} contre 30 % pour les films (GN/NCC)_{n,I}. Ces observations tendent encore une fois à prouver que travailler avec 10 mM NaCl promeut l'adsorption de couches fines et denses de NCC. Par ailleurs, La valeur faible et constante pour $n > 3$ de la rugosité sur la Figure 16 rugosité est compatible avec l'adsorption de monocouches denses de NCC et de GN.

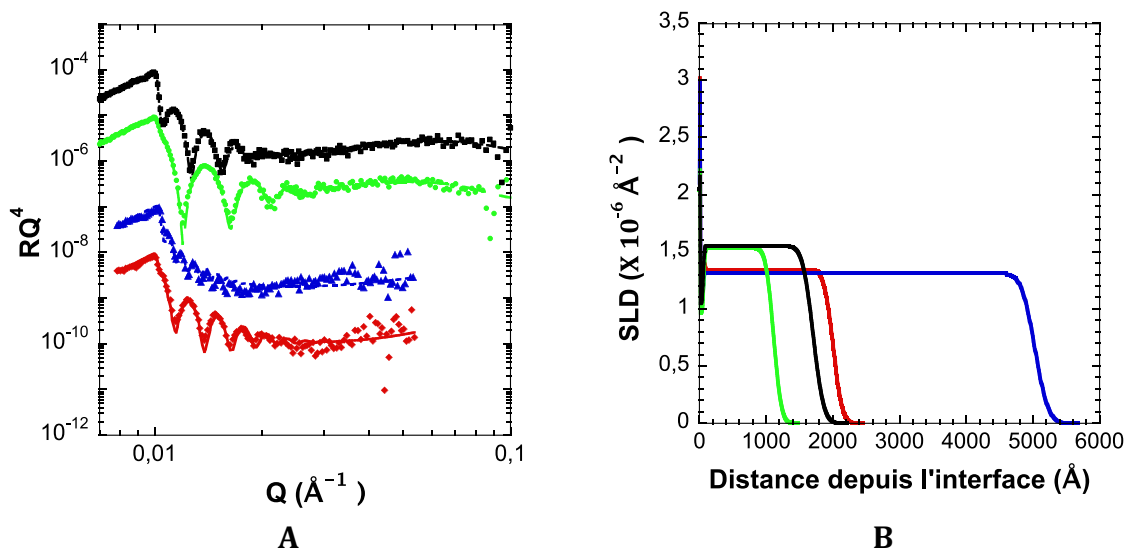


Figure III-21 : Spectres de réflectivité (A) et profils de densité de longueurs de diffusion correspondants (B) pour des films (GN/CNC)_{7,I} (♦), (GN/CNC)_{7,F} (▲), (GN/CNC 10 mM NaCl)_{7,I} (●) et (GN/CNC 10 mM NaCl)_{7,F} (■). En (A), les spectres ont été décalés pour une meilleure visualisation et les lignes correspondent aux meilleurs fits obtenus.

Toutes ces données nous permettent de donner une représentation schématique de l'architecture interne dense et stratifiée des films $(\text{GN/NCC } 10 \text{ mM NaCl})_{n,l}$ (Figure III-22A). Une telle structure est le résultat d'interactions électrostatiques entre les NCC et les GN et de liaisons hydrogène intra- et intercouches.

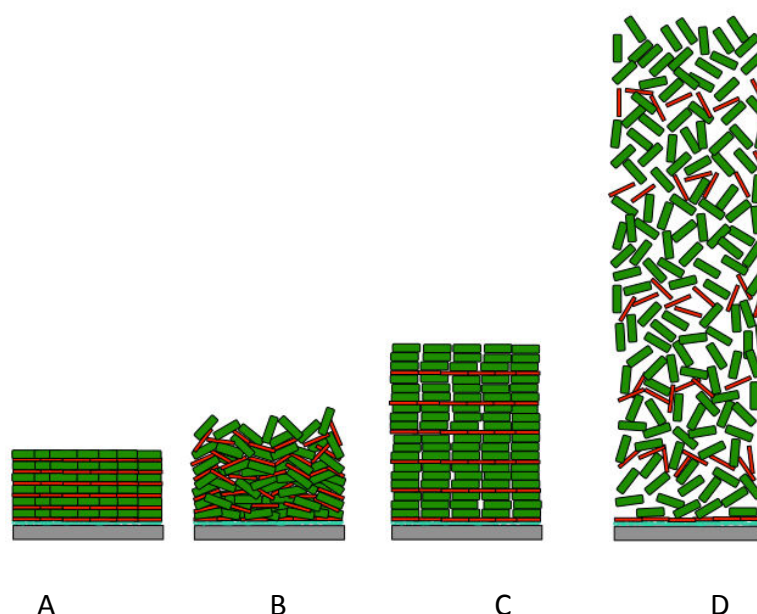


Figure III-22 : Variation de l'architecture interne de films composés de 6 bicouches. (A) $(\text{GN/NCC } 10 \text{ mM NaCl})_{n,l}$, (B) $(\text{GN/NCC } 10 \text{ mM NaCl})_{n,F}$, (C) $(\text{GN/NCC})_{n,l}$, (D) $(\text{GN/NCC})_{n,F}$

Films $(\text{GN/NCC})_{n,F}$

Nous allons à présent traiter du cas $(\text{GN/NCC})_{n,F}$ qui constitue l'autre situation extrême parmi les quatre considérées. L'incrément de 100 nm par bicouche mesuré pour ce dernier est particulièrement important et bien plus proche de la longueur des NCC ou du diamètre des plaquettes que de la section de ces premiers ou de l'épaisseur de ces dernières. Notre hypothèse est que lors de la construction, les plaquettes viennent s'adsorber non pas à plat mais avec une inclinaison quasi verticale à la surface du substrat. Cette hypothèse est soutenue par la forte concentration de la suspension de GN utilisée et par le fait qu'au pH utilisé, les charges sont localisées préférentiellement sur les côtés. Tant que le séchage n'est pas appliqué et du fait de l'encombrement stérique, une orientation des GN parallèle au substrat n'est pas favorisée. Comme le montre la Figure III-9, le temps de trempage influe sur la croissance des films $(\text{GN/NCC})_{n,F}$ laissant supposer l'importance de la diffusion. Plus le temps de trempage est long, plus le film hydraté incorpore de nanoparticules. A l'étape suivante, les NCC viendraient s'adsorber sur les plaquettes et entre celles-ci. Les mesures réalisées à l'interface solide/liquide sur les films non séchés nous permettent de mieux comprendre ce qu'il se passe lors du séchage des films (Figure III-17). Lors des adsorptions

successives, les interactions électrostatiques permettent une attraction mutuelle entre les NCC et GN et la formation d'un film très hydraté et très poreux puisque le taux d'hydratation mesuré est de 96%. L'épaisseur des films non séchés est 6 fois plus grande que celle des films séchés. On peut donc imaginer que dans le cas des films $(GN/NCC)_{n,F}$, les GN et les NCC s'associent de façon désordonnée une structure très poreuse similaire à un château de cartes. La formation d'un réseau de NCC et GN est envisageable aux concentrations auxquelles les particules en suspension se trouvent. L'application d'une étape de séchage va ensuite faire s'effondrer ce château de carte sur lui-même sous l'effet des forces de capillarité. L'épaisseur finale ne représentera alors plus que 13 à 24 % de l'épaisseur du film hydraté non séché mais l'état de désordre sera conservé dans la structure interne des films induisant un incrément par bicouche très élevé. Les mesures RN sur les films $(GN/NCC)_{n,F}$ indiquent que la porosité des films est constante le long de l'axe z mais diminue quand n augmente. Pour $n = 7$, une porosité de 30% significativement supérieure à celle de 19% des films $(GN/NCC\ 10\ mM\ NaCl)_{n,I}$ a été obtenue. Pour les films (GN/NCC) , aucun sel n'a été ajouté à la suspension de NCC. Aucun écrantage n'a lieu en dehors de celui généré par la force ionique intrinsèque des nanoparticules et il se forme donc des couches de NCC moins denses. Pour le système $(GN/NCC)_{n,F}$, les rugosités sont les plus élevées, avec des valeurs croissantes entre 9 et 15 nm. Ces valeurs et leur évolution sont cohérentes avec une structure en couches mixtes désordonnée mais dont la densité est relativement importante. Le séchage va permettre de créer des liaisons H entre les nanoparticules mais la cohésion ainsi obtenue est probablement beaucoup moins forte que dans le cas précédent car les densités sont moindres et les surfaces de contact entre particules bien plus faibles. Avec toutes ces informations nous avons pu donner la représentation D de la Figure III-22.

III.4.1.2. Architecture internes des systèmes intermédiaires $(GN/NCC)_{n,I}$ & $(GN/NCC\ 10\ mM)_{n,F}$

Avec l'étude des systèmes $(GN/NCC\ 10\ mM\ NaCl)_{n,I}$ et $(GN/NCC)_{n,F}$ nous avons pu constater que la présence d'une étape de séchage intermédiaire et l'addition de sel dans la suspension de NCC influencent grandement sur la construction et l'architecture finale des films. Il n'est pas forcément aisé de séparer les effets de force ionique de ceux dus au protocole de séchage. Nous avons constaté que dans le cas où une étape de séchage intermédiaire était appliquée et que 10 mM NaCl était ajouté à la suspension de NCC, les multicouches produits présentent une structure parfaitement stratifiée de porosité et de rugosité constante. La croissance est le résultat de l'adsorption de monocouches denses de NCC et de GN avec un incrément de 14 nm. A l'inverse lorsqu'aucune étape de séchage intermédiaire n'est appliquée et qu'aucun sel n'est ajouté, la structure interne est beaucoup plus désordonnée et nettement plus poreuse. Même si il est difficile de découpler leur

effet, il semblerait donc que l'augmentation de la force ionique génère des couches dense en NCC et que le séchage favorise la stratification.

Nous allons à présent commenter la structure des films $(\text{GN/NCC } 10 \text{ mM})_{n,F}$ et $(\text{GN/NCC})_{n,I}$ qui se situent entre les cas extrêmes.

Films $(\text{GN/NCC } 10 \text{ mM NaCl})_{n,F}$

Pour les films $(\text{GN/NCC } 10 \text{ mM NaCl})_{n,F}$, l'incrément par bicouche est de 21 nm. Ces films construits avec 10 mM NaCl contiennent des couches denses de NCC. La porosité mesurée par NR (19%) est similaire à celle des films $(\text{GN/NCC } 10 \text{ mM NaCl})_{n,I}$. Toutefois, les résultats des mesures d'angle de contact montre qu'aucune stratification n'est décelable. Par ailleurs, les comparaisons des rugosités (Figure III-16) nous montrent également qu'en l'absence de séchage intermédiaire les rugosités sont plus élevées et croissent avec le nombre de bicouches : entre 9 et 12 nm pour $(\text{GN/NCC } 10 \text{ mM NaCl})_{n,F}$ contre 9 pour $(\text{GN/NCC } 10 \text{ mM NaCl})_{n,I}$. Nous pouvons donc penser que l'incrément de 21 nm par bicouche est dû à l'adsorption de monocouches de NCC et de GN mais beaucoup plus désordonnées que dans le cas $(\text{GN/NCC } 10 \text{ mM NaCl})_{n,I}$ comme représenté sur la Figure III-22B. Une faible inclinaison des particules par rapport au plan du substrat peut en effet suffir à augmenter sensiblement l'incrément par bicouche. Par ailleurs, nous avons constaté que pour ce système, contrairement à celui obtenu avec des étapes de séchage intermédiaire, il n'était pas possible de réduire le temps de trempage laissant supposer que des phénomènes de diffusion entrent également en jeu.

Films $(\text{GN/NCC})_{n,I}$

Pour le système $(\text{GN/NCC})_{n,I}$, un incrément de 48 nm par bicouche a été mesuré par AFM. Pour expliquer cette valeur, des analyses complémentaires en AFM pour lesquelles l'épaisseur d'un film $(\text{GN/NCC})_{n,I}$ a été mesurée après chaque nouveau dépôt ont été menées jusqu'à 5 bicouches. La Figure III-23 montre une augmentation systématique de l'épaisseur de 3,5 nm après l'adsorption d'une couche de GN et une augmentation moyenne de 19 nm après l'étape d'adsorption des NCC. L'incrément pour de 48 nm est donc attribué à l'adsorption d'une simple couche de GN surmontée par des couches multiples de NCC. Cette hypothèse est visualisable sur la Figure III-22 C. Des exemples de couches duales ont déjà été reportés dans la littérature. Des mesures de réflectivité des neutrons sur des films (NCC/PAH) ont mis en évidence la présence de couches duales de NCC de densité 50 et 25% (Jean *et al.* 2008). Moreau et al. ont également obtenu des incréments par bicouche entre 15 et 20 nm sur le système (NCC/PAH) (Moreau *et al.* 2012). Nous avons déjà abordé la possibilité de formation de couches duales de NCC dans les films multicouches (NCC/PAH) dans les

paragraphe précédents : les couches duales sont possibles si la couche inférieure présente une densité de charges positive relativement élevée et si les polymères se trouvent dans une conformation permettant un accès à leur charge après l'adsorption d'une première couche de NCC. Dans les publications de Jean et al. et Moreau et al., la double couche de NCC est due à la conformation en pelote des chaînes de PAH obtenue par ajout de sel (1 M NaCl) dans la solution. Le même mécanisme peut être obtenu avec l'utilisation d'un polymère branché comme le PEI. Un incrément de 39 nm a ainsi été mesuré sur des films (NCC/PEI) (Kan and Cranston 2013). Dans le cas de films (GN/NCC), un autre mécanisme entre en jeu pour l'expliquer l'adsorption de couches duales voire plus de NCC. Il est probable que certaines plaquettes de GN ne s'adsorbent pas complètement à plat et soient penchées traversant ainsi la première couche de NCC adsorbés. Cela rendraient alors possible les interactions des côtés des GN avec les NCC de la couche suivante.

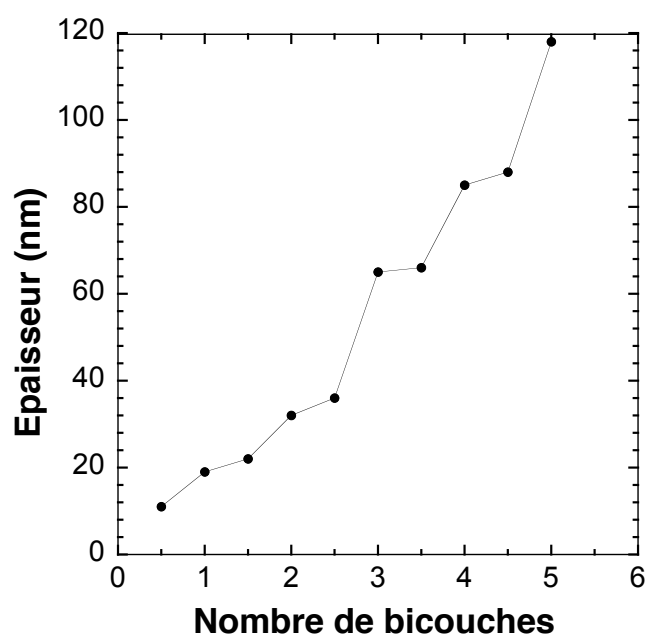


Figure III-23 : Evolution de l'épaisseur en fonction du nombre de couches pour le système (GN/NCC)_{n,i}. Sur l'axe x, les entiers correspondent à des films terminés NCC et les demi entiers à des films terminés GN.

III.4.2. Architecture interne des films (GN/NCC_{tun}) – Influence du facteur de forme

Les films multicouches (GN/NCC_{tun}) possèdent plusieurs particularités par rapport aux films réalisés avec des NCC de coton :

1. Une étape de séchage intermédiaire est indispensable pour la construction des films,
2. Les architectures obtenues sont très poreuses,

3. Les incréments par bicouche sont de l'ordre de 8 nm contre 48 nm dans le cas du coton dans les mêmes conditions expérimentales.

Les NCC issus du tunicier possèdent une densité surfacique de charge de $0,28 \text{ e/nm}^2$ alors que ceux de coton ont une densité de $0,5 \text{ e/nm}^2$ (Elazzouzi-Hafraoui 2006). Les interactions électrostatiques entre GN et NCC_{Tun} sont donc plus faibles qu'entre GN et NCC et pourraient ne pas être suffisantes pour maintenir une cohésion entre les GN et les NCC_{tun} lors de la construction du film à l'état humide. Par ailleurs, La structure des films (GN/NCC_{tun}) est proche de celle des films (PEI/NCC_{tun}) construits par l'équipe de Kotov avec des étapes de séchage intermédiaire (Podsiadlo *et al.* 2007). Les couches de NCC_{tun} s'apparentent à une pile de mikado et on constate visuellement que la porosité des films est nettement supérieure à celle des films (GN/NCC). La densité de charge d'une couche de NCC_{tun} adsorbée est donc particulièrement faible à cause à la fois de la faible densité de charge des NCC_{tun} et de la faible densité des couches. La croissance ne peut se faire qu'en présence des forces de capillarité et après le développement de liaisons hydrogène générées lors des étapes de séchage intermédiaire.

Déposés sur des lames de quartz, les films (PEI/NCC_{tun}) présentent un caractère antiréfléctif car la porosité permet d'obtenir des indices de réfraction suffisamment bas (proches de 1,22) (cf Chapitre 1). Dans le chapitre 5, nous montrerons que les films (GN/NCC_{tun}) présentent également des propriétés antiréfléctives dues à leur porosité. Ce caractère n'a pas été mis en évidence pour les films (GN/NCC).

Enfin, l'utilisation de NCC de facteur de forme plus élevé produit des structures internes très différentes des films faits avec des NCC de coton. L'incrément de 8 nm par bicouche mesuré dans le cas de films (GN/NCC_{tun}) est comparable à la hauteur des NCC de tunicier mesurée par AFM en moyenne à $10,6 \pm 2,3 \text{ nm}$ (Elazzouzi-Hafraoui 2008). On peut donc supposer que les bicouches sont en réalité plus des monocouches de NCC de tunicier recouvertes de quelques nanoplaquettes et dans lesquelles les pores seraient comblés par des plaquettes de GN. Cette situation est parfaitement visualisable sur les clichés d'AFM (Figure III-12).

L'utilisation de NCC de tunicier produit donc des multicouches de forte porosité pour lesquels la structure serait constituée de couches de NCC de tunicier de faible fraction volumique comblée par des GN.

III.5. Etude de gonflement des films (GN/NCC)

Nous avons démontré dans les parties précédentes que la présence d'une étape de séchage intermédiaire modifiait l'architecture interne de films multicouches (GN/NCC). Nous voulons à

présent savoir si cela à une influence sur le gonflement de nos films lorsqu'ils sont immergés de nouveau dans l'eau.

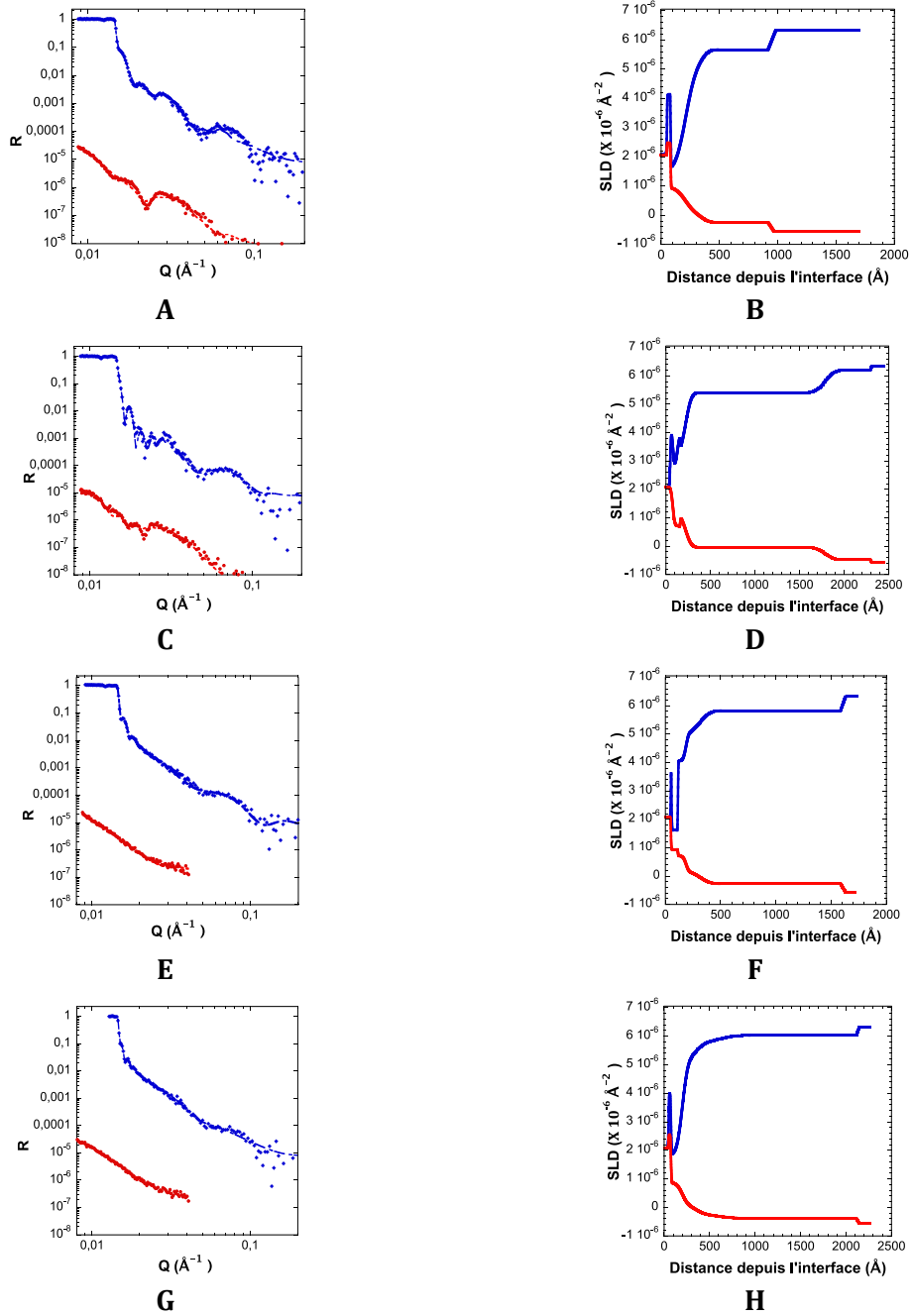


Figure III-24 : Spectres de réflectivité des neutrons et profils de densités de longueurs de diffusion correspondantes pour les films $(GN/NCC\ 10\ mM\ NaCl)_{n,l}$ avec $n = 4$ (A & B) et $n = 7$ (C & D), et $(GN/NCC\ 10\ mM\ NaCl)_{n,F}$ avec $n = 4$ (E & F) et $n = 7$ (G & H). Les mesures effectuées dans D_2O sont en bleu et H_2O en rouge.

La réflectivité de films $(GN/NCC\ 10\ mM)$ construits avec les protocoles I et F pour $n = 4$ et 7 a été mesurée aux interfaces solide/ D_2O et solide/ H_2O afin de déterminer précisément leur gonflement le long de la normale à la surface. Les spectres présentent des franges de Kiessig qui diminuent

rapidement pour des valeurs de Q élevées. Les oscillations sont plus prononcées lorsque l'échantillon est mesuré dans D_2O car le contraste entre le liquide et les constituants du film est plus grand (Figure III-24). La présence de telles franges est synonyme d'interfaces bien définies même à l'état gonflé.

Les spectres ont été ajustés à partir d'un unique jeu de paramètres pour les deux types de solvant. Comme précédemment, le modèle débute par le substrat de silicium, une fine couche d'oxyde de silicium et la sous-couche de polyelectrolytes. En revanche, contrairement au cas des films secs, la procédure de fit a montré qu'il est nécessaire pour ajuster les données de diviser le film gonflé en plusieurs sous-couches. Les fits obtenus sont très proches des points expérimentaux et épousent parfaitement toutes les oscillations même pour les faibles valeurs de Q .

Quel que soit le système étudié, le profil de SLD n'est pas constant dans les films multicouches. Ceci traduit une hydratation non uniforme selon l'axe z . Nos modèles semblent montrer que le film est divisé en deux parties : une partie inférieure et une partie supérieure plus hydratée. Cette hydratation non uniforme n'est cependant pas la même que les films soient construits avec le protocole I ou avec le protocole F. La situation est schématisée sur la Figure III-25.

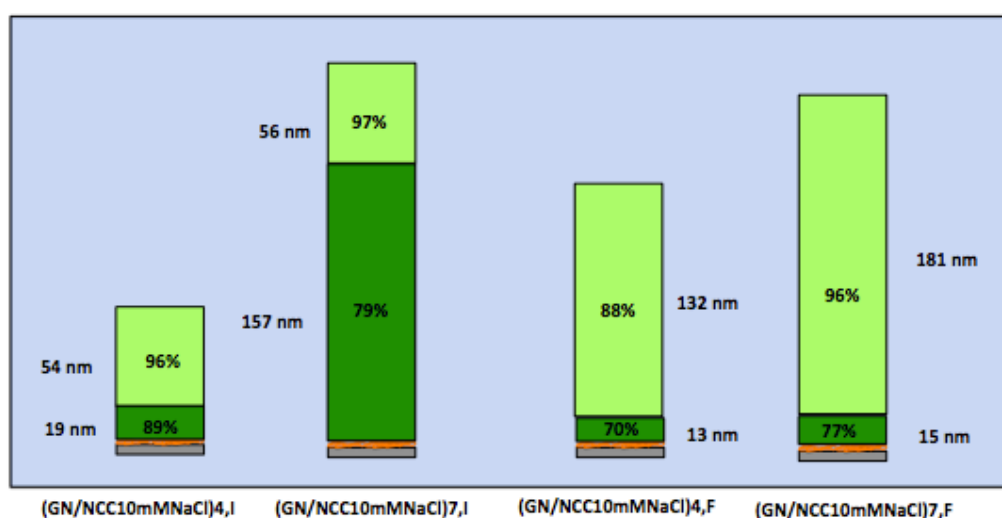


Figure III-25 : Représentation schématique de l'hydratation de films $(GN/NCC\ 10\ mMNaCl)_{n,I\ ou\ F}$

Lorsque les films sont construits avec le protocole I puis immergés de nouveau dans l'eau, l'hydratation consiste en une couche supérieure d'environ 55 nm fortement hydratée surmontant une couche inférieure moins hydratée (89 % et 79% pour $n=4$ et 7). L'épaisseur de la couche supérieure fortement hydratée ne varie pas avec le nombre de bicouches contrairement à la couche inférieure. On observe la tendance inverse pour les films construits avec le protocole F. L'hydratation

consiste en une couche supérieure fortement hydratée surmontant une couche inférieure moins hydratée dont l'épaisseur (15 nm) ne varie pas avec le nombre de bicouches. Par ailleurs, la proportion couche supérieure/couche inférieure n'est pas la même pour les deux protocoles. Avec le protocole I, la couche inférieure est prédominante sur la couche supérieure. Pour le protocole F, c'est la situation inverse qui est observée.

Une étude similaire sur différents systèmes (MFC/PAH) a été menée par Azzam et al. (Azzam *et al.* 2014). En se basant sur le calcul des taux de gonflement extraits des fits RN, les auteurs ont montré que la conformation du polymère et l'état d'agrégation des NCC avaient une forte influence sur le gonflement des films. Les films (MFC 0 mM NaCl/PAH 1 mM NaCl) possèdent un taux de gonflement de 0,39 contre 0,52 pour les films (MFC 0 mM NaCl)/PAH 1 mM NaCl). Cette différence est attribuée à la structure interne du film. En effet, dans le cas des films (MFC 0 mM NaCl/PAH 1 mM NaCl), la conformation en pelote du polymère permet la création d'un réseau tridimensionnel avec de nombreux points de contacts par l'interaction de bouts de chaînes avec la couche successive de MFC laissant ainsi peu de mobilité à ces derniers. A l'inverse, lorsque les chaînes de polymère sont en conformation plane, il se crée moins de points d'interaction et d'enchevêtrement avec les MFC. Les MFC ont plus de mobilité et la structure est plus flexible pour permettre un gonflement plus important. Parallèlement à la conformation du polymère, l'agrégation des MFC influe aussi sur le taux de gonflement. En ajoutant du sel dans les suspensions de MFC, les auteurs ont calculé un taux de gonflement de 0,52 même lorsque la conformation du polymère est en conformation pelote. Dans ce cas-ci, le taux plus fort de gonflement est attribué à la présence d'agrégats de MFC générés par un ajout d'une faible quantité de sel. Le gonflement étant fait dans de l'eau distillée, les agrégats de MFC adsorbés pourraient se dissocier partiellement augmentant ainsi l'épaisseur des films à l'état humide. Dans ces travaux de recherche, les différences sont dues soit à la conformation des chaînes de PAH, soit à l'état d'aggrégations des MFC, deux phénomènes reliés à la présence de sel dans les solutions ou suspensions. Nos mesures étant effectuées à force ionique constante nous ne pouvons attribuer les différences observées à des effets de sel. Par contre, nos résultats tendent à montrer que, la présence d'une étape de séchage modifie le comportement en gonflement des films (GN/NCC)., Nous avons calculé les taux de gonflement mais ces derniers ne semblent pas montrer de tendances particulières (Tableau III-2). Cependant, de nettes différences de gonflement n'apparaissent dans la comparaison des structures internes illustrées en Figure III-25 pour des films faits avec le protocole I ou F. Comme Azzam et al., nous attribuons les différences de gonflement observées à une différence de mobilité des architectures créées. Cependant, ici, la mobilité plus ou moins grande des films serait probablement due à la quantité de liaisons hydrogène formées par les 2 protocoles. Les films (GN/NCC 10 mM NaCl)_{n,I} possèdent en gonflement une structure interne dense

et peu hydratée surmontée d'une fine couche externe fortement hydratée. A l'inverse, les films (GN/NCC 10 mM NaCl)_{n,F} possèdent une structure interne fortement hydratée. Seule la partie se situant près du substrat, correspondant probablement à la sous-couche polyélectrolytes est dense est peu hydratée. Il semble donc que la présence d'une étape de séchage intermédiaire génère plus de liaisons hydrogène inter et intracouches diminuant la mobilité de la structure, l'empêchant ainsi de gonfler fortement.

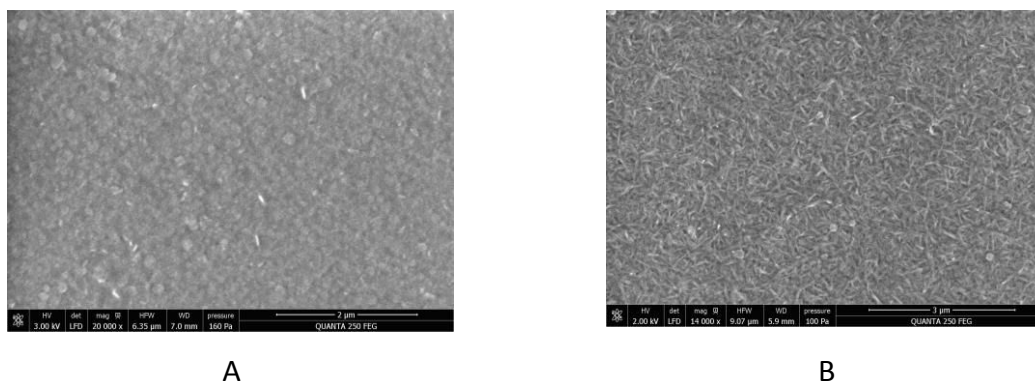
Nb de bicouches	Protocole de séchage	Taux de gonflement
4	I	0,3
7	I	0,5
4	F	0,4
7	F	0,2

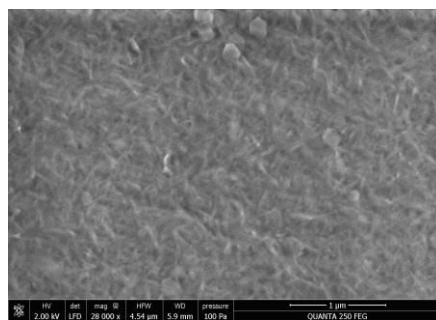
Tableau III-2 : Calcul des taux de gonflement des systèmes (GN/NCC 10 mM NaCl)_{n,I & F}

III.6. Elaboration de films autosupportés

En utilisant le protocole décrit dans la partie Matériel et méthodes, nous avons construit des films (GN/NCC10 mMNaCl)_{n,F} autosupportés. Un minimum de 20 bicouches est nécessaire pour pouvoir détacher le film du substrat. Nous avons réalisés deux films pour n=20 et n=50.

A l'origine, notre objectif était de réaliser des essais mécaniques sur ces films autosupportés. Toutefois, il s'est avéré que ces derniers étaient fragiles et difficilement manipulables. Nous nous sommes donc restreints à les observer au MEB. Les images obtenues pour le film à 20 bicouches sont présentées sur la Figure III-26.





C

Figure III-26 : Clichés en MEB d'un film (GN/NCC)_{20,F} autosupporté.. Les barres d'échelle représentent 1 μm

Sur le plot, le film a été collé sur la tranche afin d'observer les deux côtés du film. Le film à 20 bicouches commence par une couche de GN et se termine par une couche de NCC. On retrouve parfaitement cela sur l'image A qui correspond à la surface du film en contact avec le wafer de silicium et l'image B qui correspond à celle exposée à l'air. L'image A présente une surface entièrement remplie de GN et l'image B de NCC. Si l'on observe à un grossissement plus fort la surface terminée NCC, on constate la présence de quelques GN. La stratification n'est donc pas parfaite avec le protocole F, ce qui est en accord avec nos précédents résultats.

III.7. Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre III qu'il était possible de construire des films multicouches hybrides en associant la géométrie 2D des nanoplaquettes de gibbsite à la géométrie 1D des NCC. Les films présentent des couleurs d'interférences synonymes d'interfaces bien définies et homogènes dans le plan (xy). En jouant sur 3 paramètres physico-chimiques (la présence d'une étape de séchage intermédiaire, la force ionique de la suspension de NCC et le facteur de forme des NCC), 5 croissances différentes, d'incrémentes par bicouches de 8, 14, 21, 48 et 100 nm ont pu être obtenues. Ces différentes croissances sont la conséquence de variations dans le type et la portée des interactions entre les constituants et génèrent des architectures internes très différentes. Nous avons donc étudié l'influence de chaque paramètre sur la structure interne des films. La force ionique favorise l'adsorption de monocouches de NCC extrêmement denses dues à l'écrantage des charges entre NCC. Les effets de sel se font ressentir dès 1 mM NaCl. Le séchage intermédiaire produit lui, des structures beaucoup plus stratifiées et de rugosité moindre. Il favorise également une fraction volumique en nanoparticules constante le long de l'axe normal à la surface du substrat. Enfin,

l'augmentation du facteur de forme donne des films beaucoup plus poreux et constitués de monocouches de NCC dont les pores sont comblés par des GN. Ces diverses architectures internes modifient le comportement en gonflement des films lorsqu'ils sont de nouveau hydratés.

Chapitre IV :
Films biomimétiques
(NCC/XG) et films ternaires
(NCC/XG/GN)

IV. Chapitre IV : Films biomimétiques (NCC/XG)

Dans le chapitre précédent, nous avons exposé l'influence des paramètres physicochimiques sur la croissance de films multicouches hybrides à base de nanocristaux de cellulose et de nanoplaquettes de gibbsite. Pour ce système organique/inorganique constitué uniquement de nanoparticules rigides, la construction du film est possible d'une part grâce aux interactions électrostatiques et d'autre part grâce aux liaisons hydrogènes formées lors des étapes de séchage.

Dans ce chapitre, nous étudierons dans un premier temps un système multicouche entièrement biosourcé à base de NCC et de xyloglucane. Le xyloglucane étant neutre, la construction des films se fait, non pas via des interactions électrostatiques mais via d'autres types d'interactions telles que les liaisons hydrogènes et les forces de van der Waals. Ces films sont un modèle potentiel pour l'étude de la structure de la paroi de la cellule végétale. Ce système a déjà fait l'objet de nombreuses études, comme exposé dans la partie bibliographie, mais différentes problématiques sont restées en suspens. En particulier l'influence du facteur de forme des NCC et l'effet du taux d'humidité sur la structure des films n'ont pas été abordées alors qu'elles revêtent une importance majeure dans le cadre de la modulation des propriétés physiques des films et de l'évaluation de leurs propriétés mécaniques.

Pour aborder le premier point, nous avons remplacé les NCC de coton exclusivement associés au XG dans les films multicouches de la littérature par des NCC de tunicier. L'importance d'une étape de séchage intermédiaire pour de tels films sera exposée.

Pour étudier le deuxième point, nous nous sommes intéressés à la structure de films (NCC/XG) et (NCC/XG oxydé) en fonction du taux d'humidité et à la cinétique d'hydratation de ces films en réalisant des mesures de réflectivité des neutrons.

Dans un second volet de ce chapitre, nous étudierons un système multicouche constitué de trois constituants : des NCC, des GN et du xyloglucane. Comme pour le chapitre III, les études seront réalisées par AFM et réflectivité des neutrons.

IV.1. Etude des films (NCC/XG)

Dans une étude menée en 2010 sur des films (NCC/XG), Cerclier et al. ont montré que la croissance de films (NCC/XG) n'était effective que si les chaînes de xyloglucane se trouvaient en régime dilué (Cerclier *et al.* 2010). Ce résultat nous a donc poussés à utiliser toujours la même concentration de 0,1 % m/m pour la solution de xyloglucane.

IV.1.1. Influence du facteur de forme

Dans une étude menée ultérieurement au CERMAV, des films multicouches à base de NCC de tunicier et de xyloglucane ont été construits et l'épaisseur a été mesurée en AFM (Figure IV-1). La concentration de la suspension de NCC de tunicier était de 0,7 % m/m, celle de la solution de xyloglucane de 0,1 % m/m et les temps de trempage de 15 min. Par ailleurs, ces films ont été construits par trempage sans introduire d'étape de séchage intermédiaire. On constate sur la Figure IV-1 que, dans ces conditions, le film croît lentement après les tous premiers dépôts mais atteint un plateau dès la troisième bicouche.

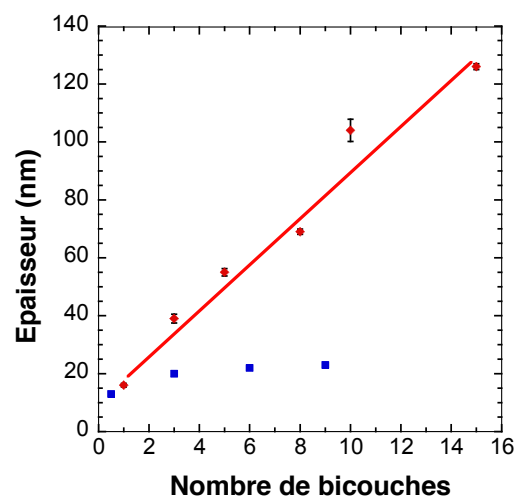
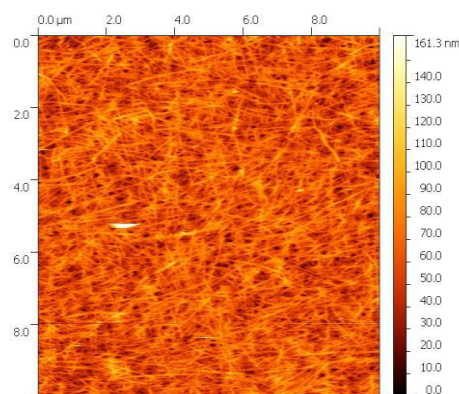


Figure IV-1 : Evolution de l'épaisseur mesurée en AFM en fonction du nombre de bicouches pour des films $(NCC_{tun}/XG)_{n,I}$ (♦) et $(NCC_{tun}/XG)_{n,F}$ (■). Pour le système $(NCC_{tun}/XG)_{n,I}$, une ligne joint les points expérimentaux.

Nous avons essayé de construire de nouveau ces films en introduisant une étape de séchage intermédiaire. Les conditions expérimentales sont similaires exceptée pour la concentration de la suspension de NCC de tunicier qui était dans notre cas de 0,41% m/m.

Comme montre la Figure IV-1, la croissance du film est effective jusqu'à 15 bicouches et semble plutôt linéaire. Un incrément par bicouche d'environ 8 nm est calculé. La Figure IV-2 montre les topographies de surface pour deux films $(NCC_{tun}/XG)_{n,I}$ avec $n = 5$ et 10. Les surfaces sont très homogènes et de densité en nanoparticules bien plus faibles que dans le cas de films (NCC_{cot}/XG) (Jean *et al.* 2009).

A



B

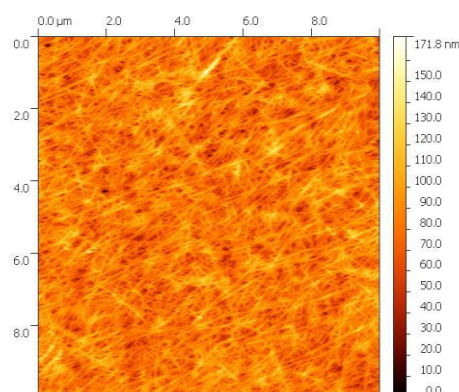


Figure IV-2 : Images ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de topographie de surface obtenues en AFM (Tapping mode) pour des films $(\text{NCC}_{\text{tun}}/\text{XG})_{n,l}$ avec $n = 5$ (A) ; $n = 10$ (B)

Ces résultats nous montrent qu'il est possible de construire par trempage des films multicouches à base de NCC issus du tunicier et de xylogucane. L'étape de séchage intermédiaire est indispensable pour obtenir une croissance effective alors qu'elle ne l'est pas dans le cas des films (NCC/XG) . Une telle nécessité a déjà été évoquée dans le cas de films multicouches à base de NCC de tunicier et de GN (Chapitre 3) pour lesquels les densités surfaciques de charge des couches de nanocristaux sont insuffisantes au développement efficace d'interactions électrostatiques. Pour le cas des films $(\text{NCC}_{\text{tun}}/\text{XG})$, la densité d'adsorption des nanocristaux est faible du fait de leur grand rapport d'aspect. Il en résulte qu'à l'état humide la densité des interactions (qui dans ce cas ne sont pas électrostatiques) n'est pas suffisante pour permettre la croissance. L'étape de séchage provoque une densification et un rapprochement des composants qui va permettre l'établissement de d'interactions de types Van der Waals ou hydrophobes et de liaisons hydrogène.

Pour les premiers films multicouches à base de NCC de coton et xyloglucane réalisés en 2009 par Jean et al. (Jean et al. 2009), des incréments par bicouche compris entre 7 et 8,3 nm ont été mesurés. En utilisant l'AFM et la RN, les auteurs les ont attribués à l'adsorption d'une monocouche de NCC recouverte par une fine couche de xyloglucane. Par ailleurs, les valeurs de densité de longueur de diffusion obtenues affirment que la monocouche de NCC possède une densité volumique en nanoparticules de 45%. Pour ce travail, les films ont été construits par trempage et

sans étape de séchage intermédiaire. En utilisant la technique de déposition spin coating, Cerclier et al. ont également obtenu des croissances de films multicouches (NCC/XG) consistant en l'adsorption d'une monocouche de NCC surmontée d'une fine couche de xyloglucane (Cerclier *et al.* 2010). L'épaisseur des NCC de tunicier étant de 7 nm environ, on peut donc supposer que l'incrément de 8 nm mesuré pour le système (NCC_{tun}/XG) consiste en l'adsorption d'une couche de NCC de tunicier suivie de l'adsorption d'une fine couche de xyloglucane.

IV.1.2. Influence de l'oxydation des XG et sensibilité à l'humidité

On trouve dans la littérature des études menées sur la formation de liaisons hémiacétales entre microfibrilles pouvant conduire à la consolidation de matériaux (Guigo *et al.* 2014, Codou *et al.* 2015). Par ailleurs, des recherches portant sur l'élaboration de films (XG/MTM) ont également montré que l'oxydation des XG, augmentait les propriétés mécaniques pour des taux d'humidité importants (Kochumalayil *et al.* 2013).

Notre objectif est ici d'appliquer une stratégie identique et de comparer la croissance et la sensibilité à l'humidité de films à base de NCC et de xyloglucane et de films à base de NCC et de xyloglucane oxydé (OXG). Dans un premier temps, nous avons étudié par AFM la possibilité de faire croître des films (NCC/OXG) en utilisant la méthode d'assemblage couche par couche. Nous avons pour cela utilisé des solutions à 0,1% m/m de xyloglucane oxydé de degré d'oxydation 0,25. Puis, dans un second temps, nous avons étudié la structure des systèmes (NCC/XG) et (NCC/OXG) par RN à des taux d'humidité variables afin de déterminer leurs structures internes en fonction de l'humidité.

Par la suite, nous voulons mesurer les propriétés mécaniques des films (NCC/XG) et (NCC/OXG) à des taux d'humidité croissants pour les comparer entre elles. La mesure des propriétés mécaniques sera exposée dans le chapitre suivant.

IV.1.2.1. Croissance des films (NCC/OXG)

Les concentrations de la solution de xyloglucane et de la suspension de NCC de coton ont respectivement été fixées à 0,1 % m/m et 3,6 % m/m. Les films ont été construits en utilisant des étapes de séchage intermédiaires et des temps de trempage de 15 min. Dans ces conditions, une croissance effective a été mesurée par AFM jusqu'à 15 bicouches comme représentée sur la Figure IV-3 (A). La croissance est parfaitement linéaire dès les premières bicouches. Un incrément par bicouche de 6,4 nm a été calculé et laisse supposer que la croissance résulte de l'adsorption d'une couche de NCC suivie d'une fine couche de xyloglucane oxydé.

La rugosité a également été mesurée par AFM (Figure IV-3B) sur des images de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ et des valeurs de 8 - 9 nm ont été trouvées. Ces valeurs sont plus élevées que dans le cas de films (NCC/XG) où Jean et al. ont estimé la rugosité à 3,5 nm (Jean *et al.* 2009).

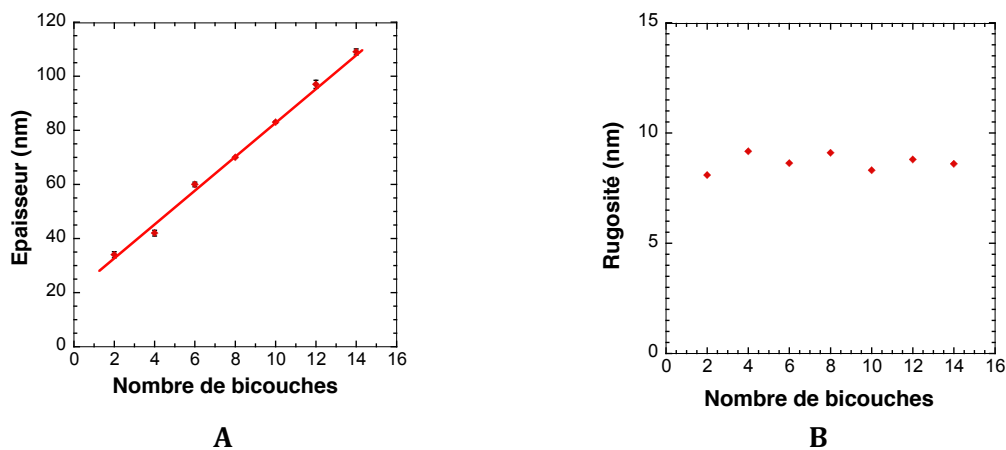


Figure IV-3 : (A) Evolution de l'épaisseur mesurée en AFM en fonction du nombre de bicouches pour des films (NCC/OXG)_{n,i}. (B) Rugosité mesurée en AFM sur une image de $(5 \times 5 \mu\text{m}^2)$.

La Figure IV-4 présente les topographies de surfaces obtenues en mode tapping en AFM pour les films (NCC/OXG)_{n,i}. On constate que quel que soit le nombre de bicouches, les surfaces sont homogènes avec une fraction volumique en nanoparticules extrêmement élevée. Aucune orientation préférentielle des NCC n'est constatée et l'utilisation des OXG ne semble pas produire d'agrégats.

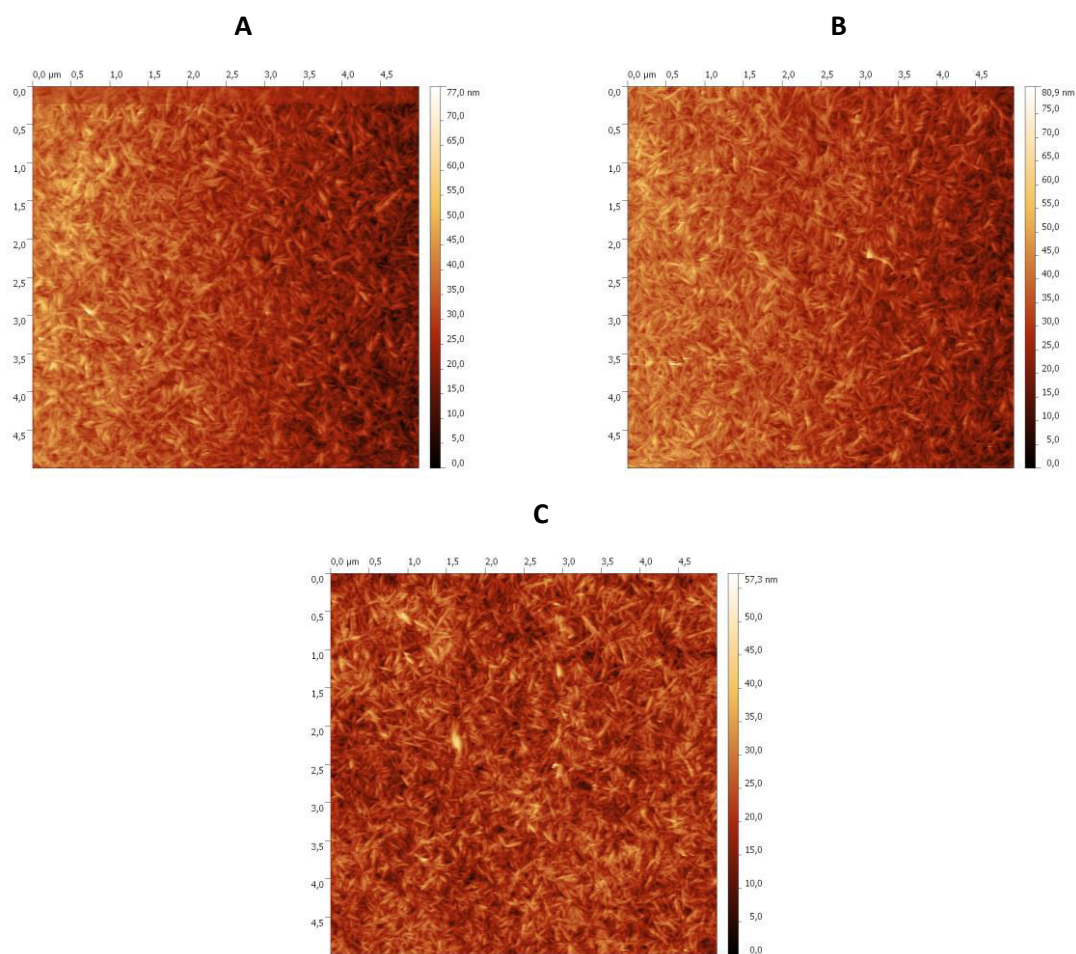


Figure IV-4 : Images ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) de topographie de surface obtenues en AFM (Tapping mode) pour des films $(\text{NCC/OXG})_{n,l}$ avec $n = 6$ (A) ; $n = 10$ (B) ; $n = 14$ (C).

IV.1.2.2. Influence de l'humidité relative

Afin d'étudier l'évolution de la structure interne des films (NCC/XG) et (NCC/OXG) en fonction de l'humidité relative, nous avons effectué des mesures de réflectivité des neutrons à l'interface solide/air en fonction du taux d'humidité relative. Afin d'augmenter le contraste, les mesures ont été effectuées en atmosphère de D_2O avec une humidité relative imposée par une solution saturée de sel. Deux types d'expériences ont été menés. Nous avons dans un premier temps mesuré la réflectivité en statique pour 4 valeurs d'humidité relative : 22, 54, 75 et 98 %. Puis, nous avons effectué des mesures cinétiques en enregistrant la réflectivité au cours du temps lors de l'augmentation de l'humidité relative de 54 à 98%. Les spectres de réflectivité des neutrons des mesures en statique sont présentés sur les Figure IV-5 et Figure IV-6.

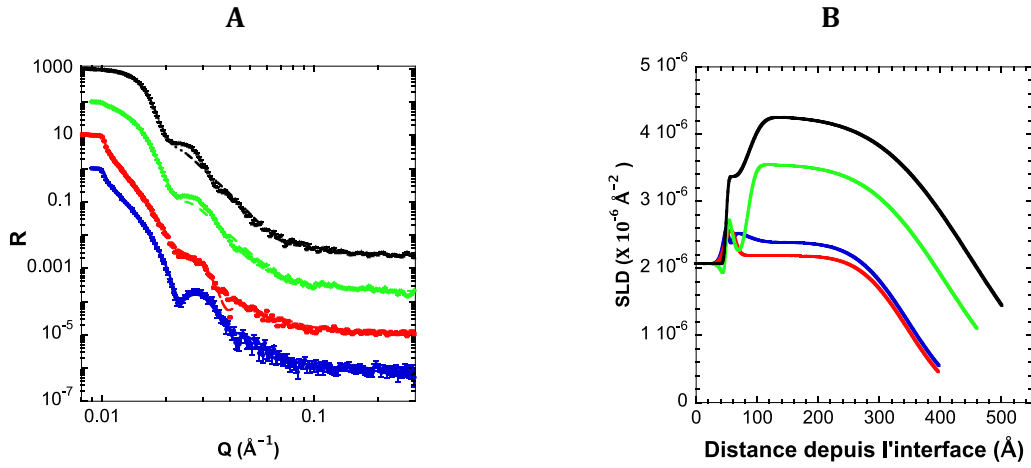


Figure IV-5 : Spectre de réflectivité des neutrons de films $(NCC/XG)_{n,l}$ mesurés à différentes humidités relatives de D_2O : 22% (●), 54% (■), 75% (◆) et 98% (▲) (A) et profils de densité de longueur de diffusion correspondants (B). Les lignes pleines sur la figure A correspondent aux meilleurs fits obtenus.

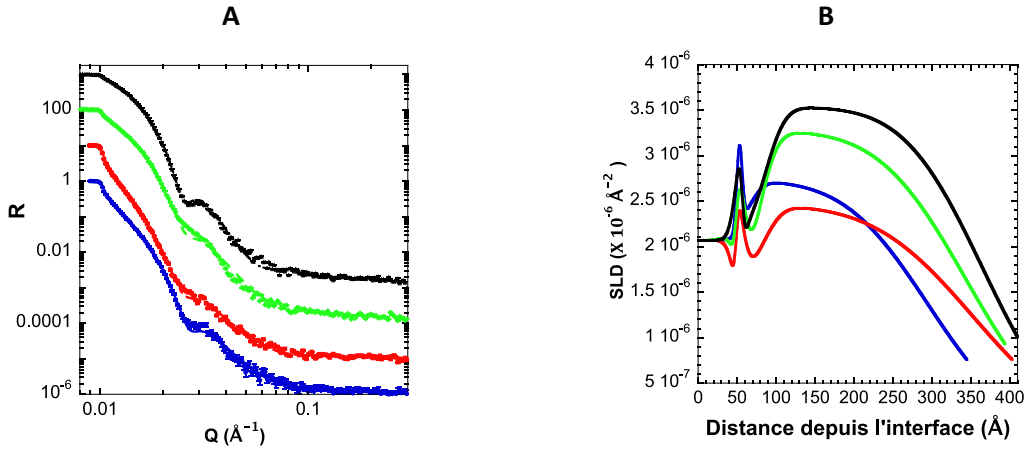


Figure IV-6 : Spectre de réflectivité de films $(NCC/OXG)_{n,l}$ mesurés à différentes humidités relatives de D_2O : 22% (●), 54% (■), 75% (◆) et 98% (▲) (A) et profils de densité de longueur de diffusion correspondants (B). Les lignes pleines sur la figure A correspondent aux meilleurs fits obtenus.

Tous les spectres présentent des franges de Kiessig quelle que soit l'humidité relative de l'air. Ceci nous prouve que l'hydratation des films est homogène et même à des taux d'humidité élevés, l'interface est bien définie. On constate une différence notable de l'évolution des spectres entre les films (NCC/XG) et (NCC/OXG) . En effet, pour le système (NCC/XG) , les oscillations se déplacent vers les plus faibles valeurs de Q pour des valeurs d'humidité relative croissantes alors qu'on constate un déplacement des oscillations vers les plus petites valeurs de Q uniquement lorsque l'humidité passe de 22 à 54% pour les films (NCC/OXG) . Cela sera confirmé par les valeurs des épaisseurs du Tableau IV-1.

Les spectres ont été ajustés en utilisant un modèle simple dans lequel les films sont représentés par : le wafer de silicium, une fine couche d'oxyde, la sous couche de polyélectrolyte puis le film

multicouche (NCC/XG) ou (NCC/OXG). A partir de ces modèles, nous avons pu extraire l'épaisseur totale des films ainsi que leur densité (ou pourcentage d'hydratation). Les données sont présentées en Figure IV-7 et les valeurs regroupées dans le Tableau IV-1.

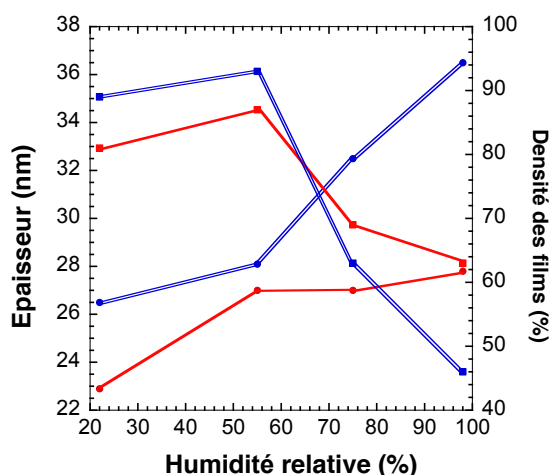


Figure IV-7 : Evolution de l'épaisseur (●) et de la densité (■) de films (NCC/XG)_{n,l} (doubles traits) et (NCC/OXG)_{n,l} (traits simples)

Tableau IV-1 : Valeurs des épaisseurs et des densités des films (NCC/XG) et (NCC/OXG) en fonction de l'humidité relative

Humidité relative (%)	(NCC/XG)		(NCC/OXG)	
	Epaisseur (nm)	Densité du film (%)	Epaisseur (nm)	Densité du film (%)
22	26,5	89	22,9	81
55	28,1	93	27	87
75	32,5	63	27	69
98	36,5	46	27,8	63

Les évolutions de l'épaisseur et de la densité des films (NCC/XG) ou (NCC/OXG) ont des caractéristiques très différentes. L'épaisseur totale des films (NCC/XG) augmente significativement pour des taux d'humidité croissants passant de 27 nm à 37 nm quand l'humidité relative augmente de 22 à 98%. Pour les films (NCC/OXG), elle augmente légèrement de 23 à 27 nm lorsque l'humidité passe de 22 à 54 % puis se stabilise pour des taux supérieurs.

En ce qui concerne la densité des films, on note pour les deux types de multicouches que cette dernière croît très légèrement lorsque l'humidité passe de 22 à 54%, puis ne fait que diminuer pour des valeurs plus grandes. Cependant, cette chute est nettement plus prononcée pour le système (NCC/XG) que pour le système (NCC/OXG). Par ailleurs, les valeurs finales sont plus faibles pour les films réalisés sans oxydation des chaînes. En effet, à 98% d'humidité relative, la densité des films (NCC/XG) est de 46% contre 63 % pour les films (NCC/OXG). Autrement dit, pour un même taux d'humidité, les films (NCC/XG) sont plus hydratés que les films (NCC/OXG).

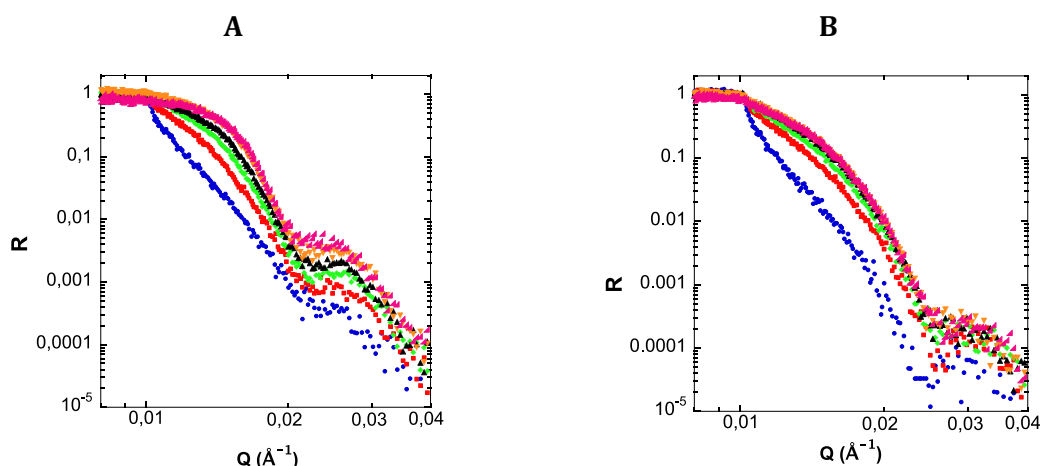


Figure IV-8 : Evolution des spectres de réflectivité de films (NCC/XG) (A) et (NCC/OXG) (B) au cours du temps lors d'une augmentation de l'humidité relative de 54 à 98%. La durée d'acquisition de chaque spectre est de 2h.

Les mesures effectuées en temps réel au cours d'une augmentation de RH de 54 à 98 % nous montrent les différences de cinétique d'hydratation entre les systèmes (NCC/XG) et (NCC/OXG) (Figure IV-8). La figure A correspondant au système (NCC/XG) présente des spectres de réflectivité dont les franges de Kiessig se déplacent toujours plus vers de faibles valeurs de Q lorsque l'humidité croît. Par ailleurs, on voit que ce processus est continu et étalé dans le temps. L'équilibre n'est atteint qu'après 10 h. A l'inverse, les spectres des films (NCC/OXG) présentent des oscillations qui restent quasiment aux mêmes valeurs de Q et l'on constate que l'équilibre est atteint nettement plus rapidement au bout d'environ 4h . Ces résultats confirment les mesures statiques desquelles nous avons conclu que l'épaisseur des films (NCC/XG) augmentait avec des taux d'humidité croissants contrairement aux films (NCC/OXG). De plus, on note que la cinétique d'hydratation des films (NCC/XG) est nettement plus lente que celle des films (NCC/OXG). Ces résultats montrent que l'oxydation des chaînes inhibe partiellement l'hydratation des films multicouches. Ce phénomène peut être attribué à la présence de liaisons covalentes intra- et intercouches dans les films (NCC/OXG). En effet, l'oxydation des XG génère la présence de groupements aldéhydes sur les chaînes. Ces groupements sont susceptibles de former des liaisons hémiacétales avec les hydroxyles des NCC des couches voisines, ceux présents sur les chaînes de xyloglucane voisines ou sur la même chaîne créant ainsi un réseau covalent et diminuant la possibilité d'interactions des molécules d' H_2O avec les hydroxyles.

IV.2. Etude d'un système ternaire (NCC/XG/NCC/GN)

Dans le chapitre précédent, nous avons introduit un système multicouche original constitué de NCC et de GN. Ce système entièrement constitué de nanoparticules cristallines et dont l'architecture est modulable, devrait, si la cohésion entre les NCC et les GN était suffisante, présenter de fortes propriétés mécaniques. Cependant, lors de la réalisation de films autosupportés (GN/NCC), nous avons constaté que ces matériaux étaient extrêmement fragiles et difficilement manipulables. Aussi, pour donner plus de ductilité à ce système, nous avons voulu introduire un troisième constituant, le xyloglucane. Les chaînes de xyloglucane pourraient de par leur flexibilité donner plus de ductilité aux films et également augmenter la cohésion du réseau de nanoparticules en jouant le même rôle que les chaînes de polymères dans la structure brique et mortier de la nacre.

Le système ternaire que nous introduisons est donc constitué de quadricouches commençant par une couche de NCC, suivie d'une couche de xyloglucane, de nouveau une couche de NCC et enfin une couche de GN. Les films sont construits en introduisant une étape de séchage intermédiaire et avec des suspensions de NCC à 10 mM NaCl. Les concentrations des suspensions de NCC, de GN et de la solution de xyloglucane sont respectivement : 3,6 ; 5 et 0,1 m/m %. Nous avons dans un premier temps étudié la croissance de ces films par AFM puis leur structure par réflectivité des neutrons.

Sur la Figure IV-9A sont représentées les évolutions de l'épaisseur en fonction du nombre de quadricouches mesurées en AFM et en NR. On constate une certaine divergence pour les premiers points entre les deux techniques utilisées. Les échantillons ayant été faits à des périodes différentes avec des lots de plaquettes différents, il est probable que les échantillons ne soient pas exactement similaires. Cependant, la différence s'estompe pour un nombre de quadricouches plus élevé et il semble que la croissance soit linéaire avec un incrément par quadricouche d'une vingtaine de nanomètres (21 nm pour les résultats d'AFM et 19 nm pour RN). L'épaisseur d'un nanocristal de NCC étant de 7 nm, celle d'une plaquette de GN de 4 nm, la valeur d'incrément mesurée nous laisse penser que la construction du film est le résultat de l'adsorption de monocouches de NCC, GN et d'une fine couche de xyloglucane de 2 nm ($7+4+7+2=20$). Si l'on compare les valeurs d'incrément du système ternaire aux systèmes binaires (GN/NCC 10 mM NaCl)_{n,l} du chapitre 3 et au système (NCC/XG) du chapitre 4, on peut dire que le système (NCC/GN/NCC/XG) est la somme de ces 2 systèmes binaires pour lesquels la construction résulte de l'adsorption de monocouches. Si l'on s'intéresse à présent aux valeurs de rugosité mesurées pour ce système (Figure IV-9B), on constate également une légère différence entre les deux techniques, due probablement à l'utilisation de lots de plaquettes différents. Les valeurs de rugosité de 6 nm (AFM) et de 7 nm (NR) pour ce système restent inférieures à celle du système (GN/NCC 10 mM NaCl)_{n,l} qui affichaient des valeurs voisines de

9 nm. L'introduction de chaînes de polymères dans le système (GN/NCC) tendrait donc à réduire la rugosité probablement grâce à une meilleure stratification. Cette hypothèse sera confirmée par la suite par les mesures NR.

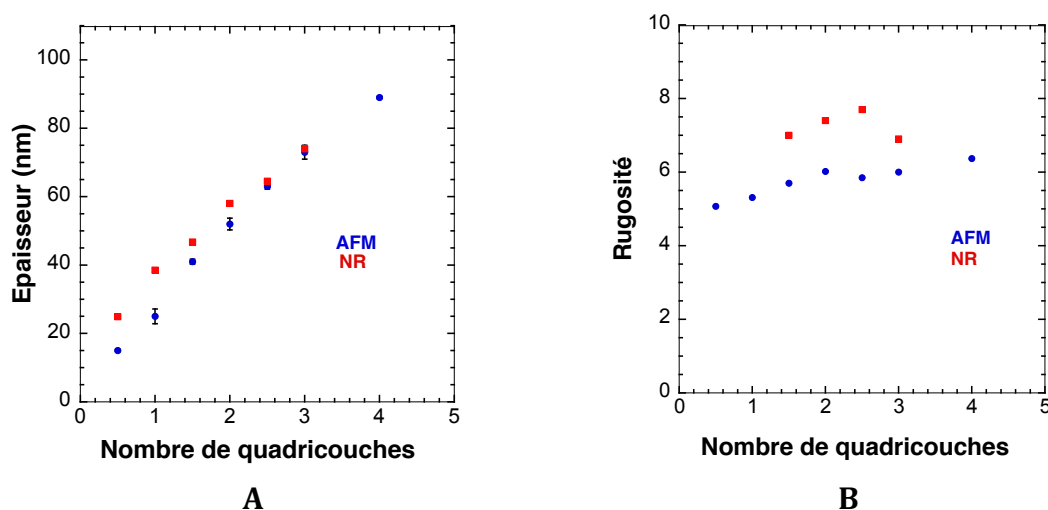


Figure IV-9 : (A) Evolution de l'épaisseur mesurée en AFM (●) et en NR (■) en fonction du nombre de quadricouches pour des films $(NCC/XG/NCC/GN)_{n,l}$. (B) Rugosité mesurée en AFM (ronds bleus) sur une image de $5 \times 5 \mu m^2$ en en NR (carrés rouges)

Sur la Figure IV-10 sont représentées les images de topographies de surface des films $(NCC/XG/NCC/GN)$ pour différents nombres de quadricouches. On constate pour chaque étape que les films sont homogènes dans le plan avec toujours une fraction volumique en nanoparticules élevée. Par ailleurs, on observe un réel changement de surface après l'adsorption de nouvelle bicouche (A vs B et C vs D). En effet, si l'on regarde la surface après l'adsorption d'une couche de NCC et de XG (Figure IV-10 A), on observe uniquement des NCC de coton sur l'image (le xyloglucane apparaissant comme transparent). Si l'on vient déposer sur cette couche une nouvelle couche de NCC puis de plaquettes, on observe alors que la surface est densément couverte de plaquettes (Figure IV-10 B). Ces dernières s'adsorbent de façon plane. On peut penser que la présence de xyloglucane induit un haut niveau de stratification et une la rugosité réduite permettant aux plaquettes de s'adsorber de façon plus horizontale. Si à présent on dépose de nouveau une couche de NCC et de xyloglucane (Figure IV-10 C), plus aucune plaquette n'est observable. Elles sont entièrement recouvertes par la nouvelle bicouche de NCC et de xyloglucane. Le processus fonctionne donc parfaitement jusqu'à 4 quadricouches (Figure IV-10 F).

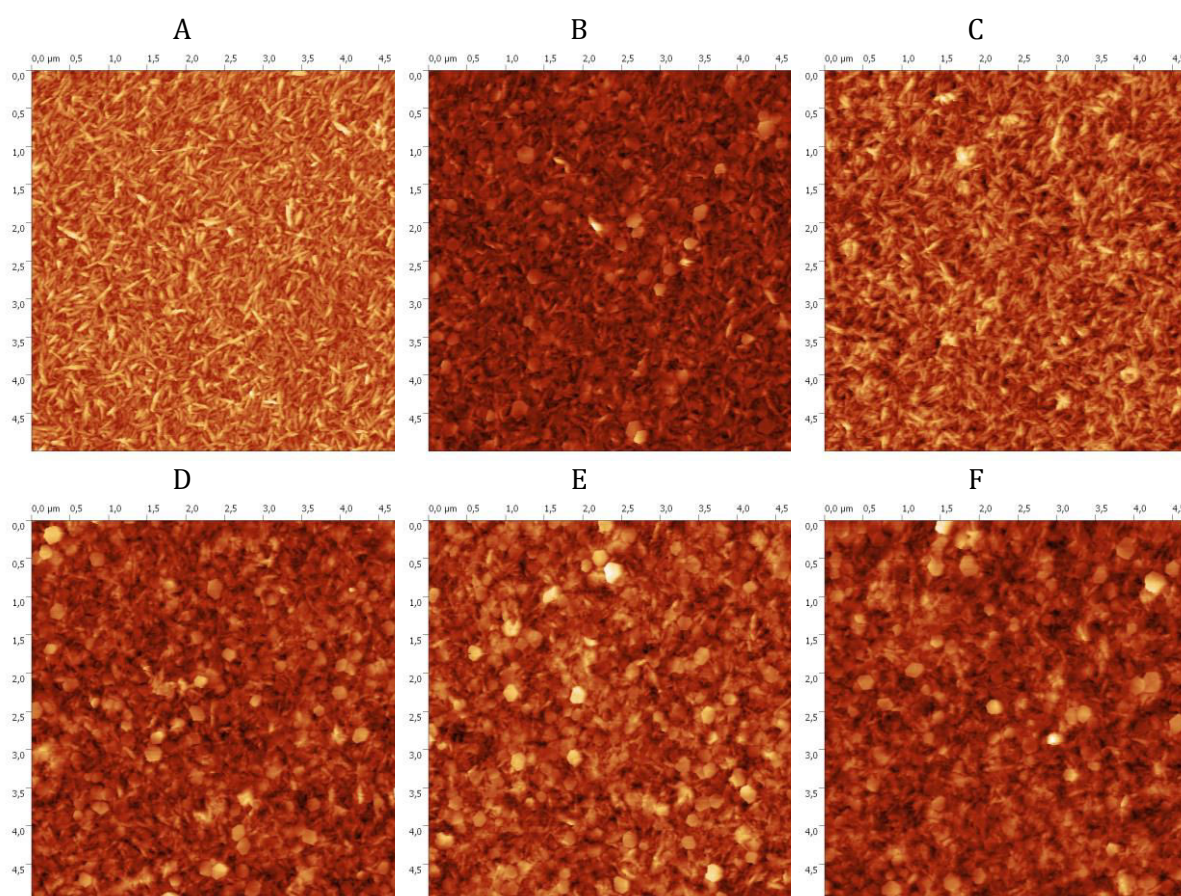


Figure IV-10 : Images ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de topographie de surface obtenues en AFM (Tapping mode) pour des films $(\text{NCC/XG/NCC/GN})_{n,l}$ avec $n = 0,5$ (A) ; $n = 1$ (B) ; $n = 1,5$ (C) ; $n = 2$ (D) ; $n = 3$ (E) ; $n = 4$ (F)

La Figure IV-11 représente les spectres de réflectivité des films $(\text{NCC/XG/NCC/GN})_{n,l}$ pour $n = 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5$ et 3 (A) ainsi que les profils de densités de longueur de diffusion correspondants. Sur la Figure IV-11 A, les lignes correspondent aux meilleurs ajustements obtenus. On constate que les modèles se superposent parfaitement aux points expérimentaux, ce qui est également confirmé par les faibles valeurs de χ^2 trouvées. Pour les films $(\text{NCC/XG/NCC/GN})_{n,l}$ constitués de $0,5$ et 1 quadricouche, nous avons pu ajuster les courbes en créant des modèles pour lesquels chaque étape d'adsorption était représentée par une couche i.e le film $(\text{NCC/XG/NCC/GN})_{0,5,l}$ est représenté par un modèle constitué du substrat de silicium, suivi une fine couche d'oxyde, de la sous couche de polyélectrolytes, d'une monocouche de NCC et enfin d'une fine couche de xyloglucane. Le film $(\text{NCC/XG/NCC/GN})_{1,l}$ est ajusté par un modèle similaire sur lequel est ajouté une couche de NCC suivie d'une couche de plaquettes. L'utilisation d'un modèle où chaque couche est représentée réduit la valeur du χ^2 par rapport à l'utilisation d'une couche unique pour le film. Ceci nous prouve bien que l'architecture du système (NCC/XG/NCC/GN) est plus stratifiée que le système (GN/NCC) puisqu'une telle stratégie n'a pas été possible pour ce système.

Pour les films avec un plus grand nombre de quadricouches, le modèle est similaire à celui utilisé dans le chapitre 3. Les films ne sont ajustés que par une unique couche car la division en un nombre plus grand de couches n'apporte aucune amélioration dans la valeur du χ^2 .

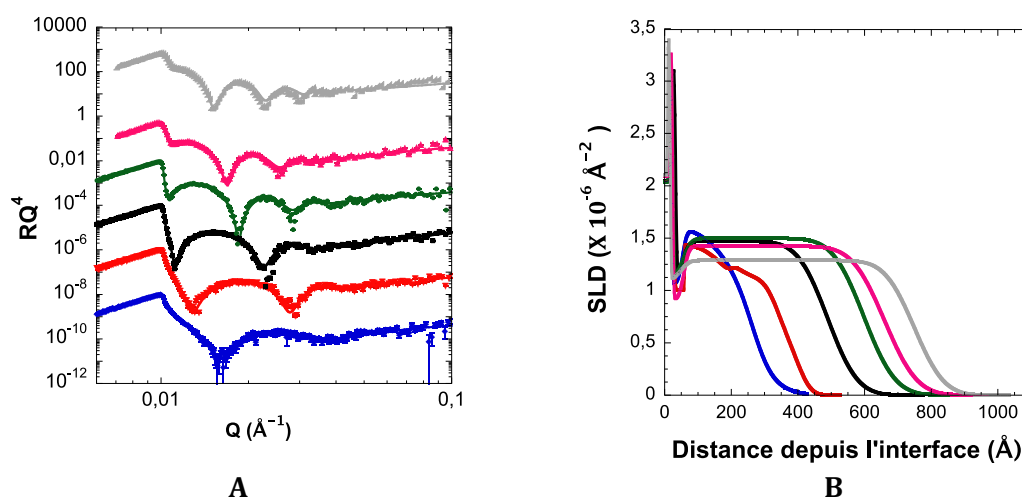


Figure IV-11 : Spectres de réflectivité (A) et profils de densité de longueurs de diffusion (SLD) correspondants (B) pour des films $(\text{NCC/XG/NCC/GN})_{n,l}$ avec $n = 0,5$ (losanges bleus), $n = 1$ (triangles inversés rouges), $n = 1,5$ (carrés noirs) et $n = 2$ (ronds verts), $n = 2,5$ (triangles roses), $n = 3$ (formes indéfinissables grises). Dans (A), les spectres ont été décalés pour une meilleure visualisation et les lignes correspondent aux meilleurs ajustements.

La densité de longueur de diffusion du xyloglucane étant de $1,6 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$ et celle des NCC et des GN de $1,9$ et $1,8 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$, respectivement, nous ne pouvons pas dans ce cas utiliser l'équation II-51 et avoir accès précisément à l'évolution de la fraction volumique en nanoparticules en fonction du nombre de quadricouches. Cependant, si l'on regarde la Figure IV-11 B, on constate que la valeur moyenne de la densité de longueur de diffusion du film diminue lorsque le nombre de quadricouches augmente, ce qui laisserait supposer que la densité des fils décroît lorsque le nombre de bicouches augmente.

IV.3. Conclusion

Nous avons montré dans un premier temps qu'il était possible de construire des films multicouches à base de NCC et de xyloglucane en remplaçant les NCC de coton par des NCC de tunisien de facteur de forme plus élevé. Comme pour les films $(\text{GN/NCC}_{\text{tun}})$, une étape de séchage est indispensable à une croissance linéaire des films pour ce système, ce qui démontre l'importance de la densité des interactions à l'état humide et de la formation de liaisons hydrogène. Ces films sont le résultat de l'adsorption de monocouches qui sont nettement plus poreuses que dans le cas du coton. Nous avons dans un deuxième temps réalisé des films en remplaçant le xyloglucane natif par du xyloglucane oxydé. Les films (NCC/OXG) présentent une croissance linéaire avec un incrément par

bicouche de 6,4 nm proche des 7 nm obtenus pour les films (NCC/XG). Comme pour les films (NCC/XG), la construction des films (NCC/OXG) résulte de l'adsorption de monocouches de NCC suivies d'une fine couche de xyloglucane. Les mesures de RN ont mis en évidence une différence d'hydratation en fonction de l'humidité relative entre les films (NCC/XG) et les films (NCC/OXG). Ces derniers sont beaucoup plus résistants à l'humidité grâce à la formation de liaisons covalentes hémiacétales intra- et intercouches. Les mesures statiques de RN ont montré que l'épaisseur des films (NCC/XG)_{5,l} augmente de façon significative (+ 37%) lorsque l'humidité passe de 22 à 98% alors que cette augmentation n'est que de 21% pour les films (NCC/OXG). En ce qui concerne la densité des films, la diminution est également plus forte pour les films sans oxydation puisqu'elle diminue de 48% contre 22% pour les films (NCC/OXG). Enfin dans une dernière partie nous avons élaboré un système multicouche ternaire en associant des NCC, des GN et du xyloglucane. Ces films présentent une croissance linéaire avec un incrément par bicouche de 20 nm ce qui correspond à l'adsorption de monocouches de NCC, GN et XG. Ces films apparaissent plus stratifiés que le système (GN/NCC).

Chapitre V :

Etude des propriétés mécaniques et optiques

V. Chapitre V : Etude des propriétés mécaniques et optiques

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié l'influence des paramètres physico-chimiques sur l'architecture interne de films multicouches (GN/NCC) et (NCC/XG). Nous allons à présent déterminer pour certains de ces systèmes les propriétés mécaniques et/ou optiques. Nous chercherons en particulier à relier l'architecture des films à ces propriétés physiques. Dans un premier temps, le module d'Young des films sera mesuré par la technique SIEBIMM (cf Chapitre 1 & 2). Nous débuterons par les systèmes à base de NCC et de XG puis nous nous tournerons vers les systèmes à base de GN et NCC. Dans un deuxième temps, nous évaluerons les propriétés d'antiréflexion des films par la mesure de leur transmittance par spectroscopie UV-visible.

V.1. Propriétés mécaniques des films (NCC/XG)

V.1.1. Détermination du module d'Young des films (NCC/XG)

La technique SIEBIMM est bien adaptée à nos systèmes puisqu'elle permet de mesurer le module d'Young de films d'épaisseur nanométrique sans nécessiter de les détacher du substrat. En déposant les films sur un substrat mou de PDMS mis en compression, nous avons eu accès au module d'Young. Nous avons énoncé dans la partie bibliographie que cette technique a été utilisée pour déterminer les propriétés mécaniques de films (MFC/PEI) (Cranston *et al.* 2011) et (NCC/PEI) (Kan and Cranston 2013). Dans ces deux études, une dépendance forte du module d'Young avec l'humidité relative de l'air a été révélée, ce dernier étant d'autant plus faible que l'humidité est élevée. Par ailleurs, des mesures de traction sur des films de xyloglucane conditionnés à différentes humidités relatives ont également montré que le module d'Young diminue lorsque l'humidité augmente (Kochumalayil *et al.* 2010).

Nous avons donc mesuré le module d'Young de films (NCC/XG)_{n,l} pour 3 humidités relatives différentes : 22, 54 et 74 %. Le calcul du module d'Young par la technique SIEBIMM nécessite la valeur de l'épaisseur du film ainsi que la valeur de la longueur d'onde de flambage (cf Chapitre 2). Pour chaque humidité, la longueur d'onde de flambage a été mesurée par microscopie optique. Concernant l'épaisseur, elle a été mesurée précisément par ellipsométrie à 22%. Dans le chapitre 4,

nous avons déterminé par RN l'épaisseur de films (NCC/XG) pour des taux croissants d'humidité de 22 à 98%. Nous connaissons donc le pourcentage d'augmentation de l'épaisseur en fonction de l'humidité relative. Nous avons donc appliqué ce pourcentage à l'épaisseur mesurée à 22% afin d'avoir la valeur des épaisseurs des films (NCC/XG) mesurées à 54 et 74%. Les données sont exposées dans le Tableau V-1.

	RH = 22%	RH = 54%	RH = 75%
Nb de bicouches	Epaisseur (nm)		
6	$36,7 \pm 1,8$	-	-
7	$44,7 \pm 2,2$	-	-
8	$47,3 \pm 2,4$	$50,1 \pm 2,5$	$57,2 \pm 2,9$
10	$60,3 \pm 3,0$	$64,0 \pm 3,2$	$73,1 \pm 3,7$
12	$68,2 \pm 3,4$	$72,3 \pm 3,6$	$82,5 \pm 4,1$
14	$79,4 \pm 4$	$84,2 \pm 4,2$	$96,1 \pm 4,8$
16	$96,5 \pm 4,8$	$102 \pm 5,1$	$117 \pm 5,8$

Tableau V-1 : Epaisseur des films (NCC/XG) à 22, 54 et 74% d'humidité relative. Les valeurs à 22% ont été mesurées en ellipsométrie et les valeurs à 54 et 74% ont été estimées comme explicité ci-dessus. - = mesure non effectuée

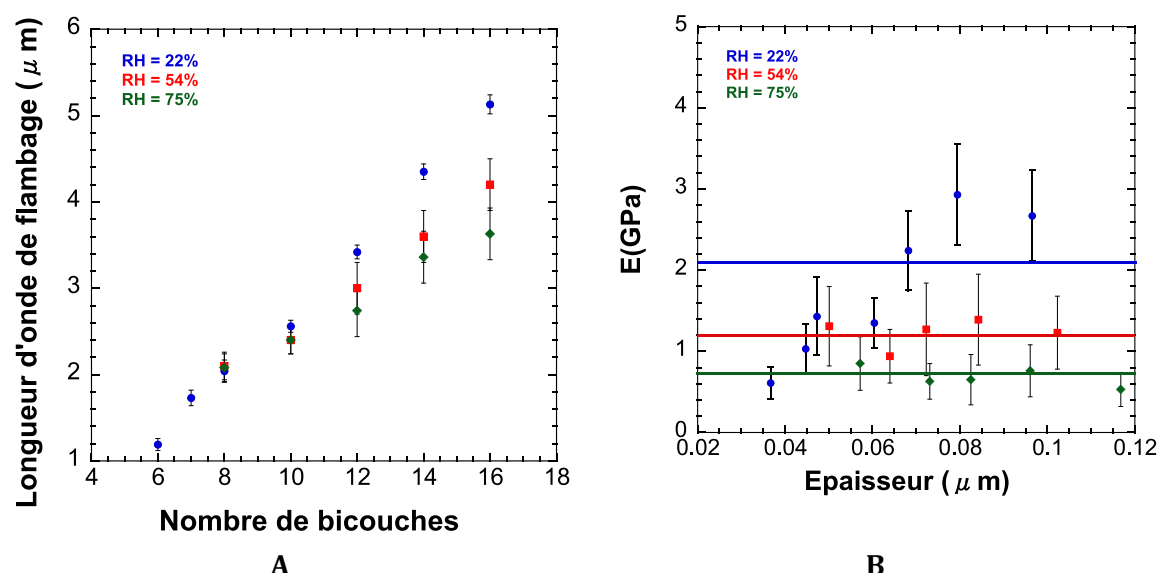


Figure V-1 : Evolution de la longueur d'onde de flambage en fonction du nombre de bicouches (A) et mesure du module d'Young (B) en fonction de l'épaisseur pour des films (NCC/XG)_n pour 22, 54 et 74 % d'humidité. Les lignes continues horizontales représentent les valeurs moyennes des modules d'Young calculés.

Comme prédit par la théorie SIEBIMM, nous observons une croissance linéaire de la longueur d'onde de flambage en fonction du nombre de bicouches, quelle que soit la valeur de l'humidité relative (Figure V-1A). Cette évolution linéaire a également été observée pour les systèmes (NCC/PEI) et (MFC/PEI) (Cranston *et al.* 2011, Kan and Cranston 2013). Ce résultat est la preuve qu'il existe une forte cohésion entre les constituants au sein du multicouche et également que le film adhère bien au substrat puisqu'aucune délamination ne se produit. Comme pour les films (NCC/PEI), la longueur d'onde de flambage décroît pour des taux d'humidité plus importants (Kan and Cranston 2013). A partir des longueurs d'onde mesurées et des épaisseurs correspondantes, nous avons calculé le module d'Young pour chaque humidité (Figure V-1B) pour des films constitués de 8 à 16 bicouches. Pour la mesure à 22%, des films plus fins (6 et 7 bicouches) ont également été testés.

A 74% d'humidité relative, le module d'Young en compression des films (NCC/XG) semble relativement constant avec une valeur moyenne de 0,69 GPa. Pour 54%, cette valeur augmente à 1,23 GPa. Les mesures effectuées à 22% sont plus dispersées particulièrement pour les faibles nombres de bicouches (6 – 8 bicouches). Le module d'Young semble néanmoins se stabiliser pour $n > 12$. Une valeur moyenne de 2,12 GPa a été calculée pour $8 < n < 16$.

On constate donc que le module d'Young des films (NCC/XG) diminue avec le taux d'humidité passant de 2,12 GPa à 22% à 0,69 GPa à 74%. Cette tendance est en accord avec les résultats obtenus par Kan and Cranston (Kan and Cranston 2013). Toutefois, nos valeurs sont inférieures à celles mesurées dans ces travaux. En effet, le module d'Young de films (NCC/PEI) conditionnés à 30, 42 et 64% était de 16, 12 et 3, 5 GPa, respectivement.

Dans les deux études précédentes, la diminution du module d'Young avec le taux d'humidité a été attribuée au caractère très hygroscopique du PEI. Dans notre cas, nous pouvons également attribuer cette diminution au caractère fortement hydrophile du xyloglucane mais également à l'affaiblissement du réseau de liaisons hydrogène.

V.1.2. Influence du taux d'oxydation des XG sur les propriétés mécaniques

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques et surtout la résistance à l'humidité des films (NCC/XG), nous avons eu l'idée de remplacer le xyloglucane par du xyloglucane oxydé. Cette stratégie a déjà été expérimentée par Kochumalayil *et al.* pour améliorer les propriétés mécaniques de films (MTM/XG) (Kochumalayil *et al.* 2013). Après oxydation, les groupements aldéhydes présents sur les ramifications de chaînes du xyloglucane sont susceptibles de former lors des étapes de séchage des liaisons hémiacétales avec des groupements hydroxyles voisins. Ces derniers peuvent être localisés

sur les NCC des couches voisines, la même chaîne de XG ou une chaîne voisine. La formation de liaisons covalentes entre les NCC et les chaînes de XG augmenterait l'interaction et le contact entre les deux constituants et permettrait également un meilleur transfert de charge. Par ailleurs, on peut penser que la formation de liaisons covalentes réduit la possibilité d'interaction des molécules d'eau avec les groupements hydroxyles localisés à l'interface XG/CNC, qui influent fortement sur les propriétés mécaniques.

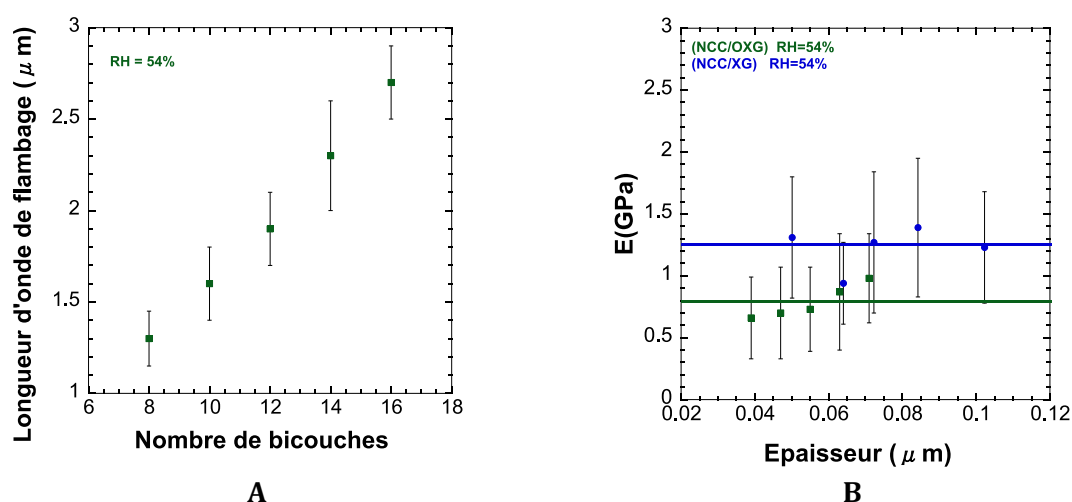


Figure V-2 : Evolution de la longueur d'onde de flambage en fonction du nombre de bicouches (A) de films (NCC/OXG)_{n,l}. Comparaison du module d'Young en fonction de l'épaisseur pour des films (NCC/OXG)_{n,l} et (NCC/XG)_{n,l} (B). Les lignes horizontales correspondent aux valeurs moyennes de module d'Young calculées.

La Figure V-2 A montre l'évolution de la longueur d'onde de flambage en fonction du nombre de bicouches à 54% d'humidité relative pour des films (NCC/OXG)_{n,l}. Une évolution linéaire est observée, ce qui prouve que l'oxydation ne modifie pas la croissance des films (NCC/XG). Contrairement à ce qui était attendu, le module d'Young des films (NCC/OXG) est légèrement inférieur à celui des films (NCC/XG) puisque des valeurs de 0,79 et 1,23 GPa ont respectivement été calculées. La plus faible valeur de module d'Young des films (NCC/OXG) à 54% d'humidité est probablement due au faible degré d'oxydation des chaînes de XG utilisé (0,25). En effet, ce degré est relativement faible et il est probable qu'il n'y ait pas suffisamment de liaisons hémiacétales pour améliorer le transfert de charge et l'adhésion interfaciale. Il serait nécessaire de refaire cette même expérience pour un taux d'oxydation plus important.

V.1.3. Influence du facteur de forme sur le module d'Young de films (NCC/XG)

Nous avons dans un second temps remplacé les NCC de coton par des NCC de tunicier afin de voir l'influence du facteur de forme sur les propriétés mécaniques des films multicouches.

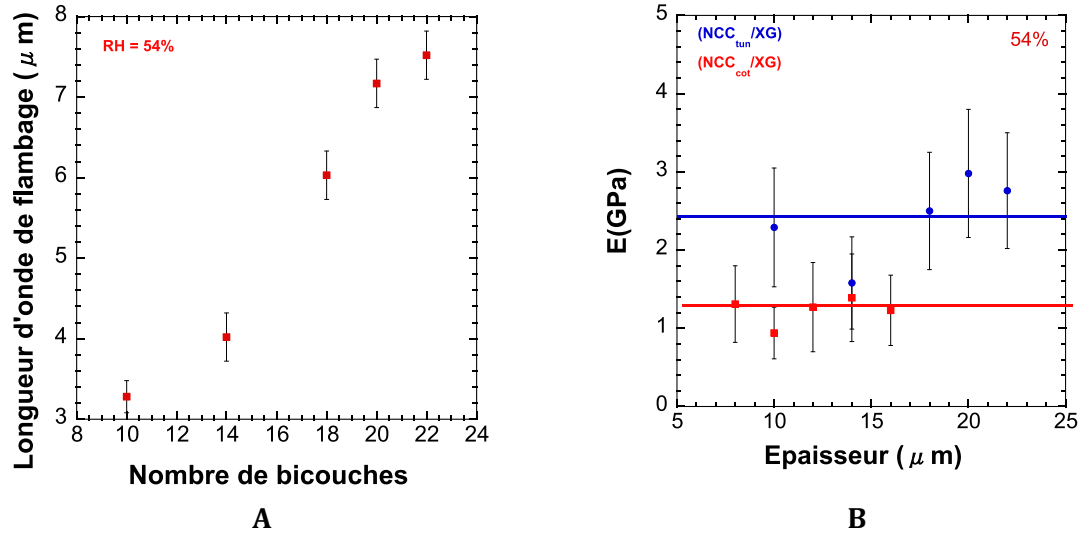


Figure V-3 : Evolution de la longueur d'onde de flambage en fonction du nombre de bicouches (A) de films (NCC_{tun}/XG)_{n,l}. Comparaison du module d'Young en fonction de l'épaisseur pour des films (NCC_{tun}/XG)_{n,l} et (NCC/XG)_{n,l} (B)

On note un léger écart à la linéarité pour l'évolution de la longueur d'onde de flambage en fonction du nombre de bicouches. Les mesures de longueur d'onde sont plus compliquées avec les systèmes intégrant des NCC de tunicier car ils sont susceptibles de former des fissures lors de la compression. A 54% d'humidité, un module d'Young constant de 2,42 GPa a été calculé pour les films (NCC_{tun}/XG)_{n,l}. Cette valeur est supérieure à celle de 1,23 GPa des films (NCC/XG)_{n,l}. Elle est du même ordre de grandeur que les 6 GPa trouvés par Podsiadlo et al. sur des films autosupportés (NCC_{tun}/PEI) à 30% d'humidité (Podsiadlo *et al.* 2007). Il est probable que nos valeurs soient plus faibles que celles de Podsiadlo *et al.* car nous étions dans des conditions moins favorables en raison d'une humidité plus grande.

La plus haute valeur de module d'Young obtenue avec des NCC de tunicier peut être expliquée par une modification du réseau percolant de ces films composites. En effet, les exceptionnelles propriétés mécaniques des composites à base de NCC et polymère sont attribuées à la formation d'un réseau continu de nanocristaux (Bras *et al.* 2011). La formation de ce réseau rigide résultant d'interactions hydrogènes entre les NCC est gouvernée par un mécanisme de percolation. Nos films (NCC/XG) peuvent être décrits par le modèle série-parallèle de Takayanagi (Takayanagi *et al.* 1964). Dans cette approche le module du composite E_c est donné par :

$$E_c = \frac{(1 - 2\psi + \psi\nu_R)E_s E_R + (1 - \nu_R)\psi E_R^2}{(1 - \nu_R)E_R + (\nu_R - \psi)E_s}$$

E_c et E_s sont les modules de la phase rigide et la phase molle, v_r est la fraction volumique de la phase renforçante. Le paramètre ψ correspond à la fraction volumique de la phase rigide percolante.

A température ambiante, on peut considérer que la rigidité de la matrice polymère est très inférieure à celle de la phase renforçante ($E_s=0$). L'équation est donc simplifiée par :

$$E_c = \psi E_R$$

Le module d'Young de nos films est donc directement lié à la fraction volumique de la phase rigide percolante et au module d'Young du réseau percolant de nanoparticules de cellulose. Ce module est différent du module intrinsèque des NCC. Il peut être déterminé par des tests de traction sur des films évaporés de NCC. On trouve dans la littérature une valeur de 15 GPa dans le cas du tunicier (Favier *et al.* 1995) contre 2,13 pour le coton (Bras *et al.* 2011). Le module de la phase percolante étant supérieur pour un réseau de NCC de tunicier, cela pourrait expliquer des valeurs plus élevées de module d'Young pour les films (NCC_{tun}/XG) que pour les films (NCC/XG). Par ailleurs, les auteurs ont montré qu'il existait une corrélation forte entre le facteur de forme des NCC et le module d'Young d'un film constitué uniquement de NCC. Il est important d'utiliser des NCC de facteur de forme élevé pour obtenir un effet de renfort efficace. En effet, cela permet d'abaisser le seuil de percolation, réduisant ainsi la quantité nécessaire de NCC pour obtenir une rigidité élevée du réseau percolant.

V.2. Propriétés mécaniques des films (NCC/GN)

Les propriétés mécaniques de films multicouches à base de NCC étant directement liées aux propriétés du réseau percolant, nous avons dans cette partie tenté d'augmenter les propriétés de ce dernier en étudiant cette fois-ci un réseau constitué uniquement de nanoparticules rigides de NCC et de GN.

V.2.1. Détermination du module d'Young des films (NCC/GN)_{n,l}

Bien que nettement moins ductiles que les films (NCC/XG)_{n,l}, les films (NCC/GN)_{n,l} semblent également adaptés à la technique SIEBIMM puisque malgré la présence de fissures lors du flambage, une croissance linéaire de la longueur d'onde de flambage en fonction du nombre de bicouches est obtenue (Figure V-4A).

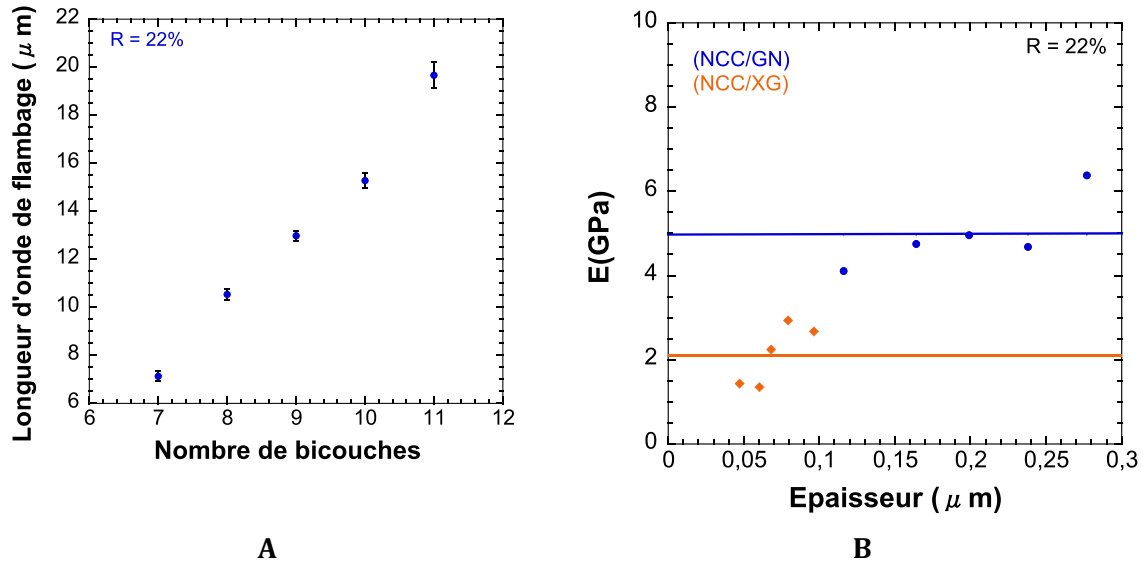


Figure V-4 : Evolution de la longueur d'onde de flambage en fonction du nombre de bicouches (A) de films (NCC/GN)_{n,l}. Comparaison du module d'Young en fonction de l'épaisseur pour des films (NCC/GN)_{n,l} et (NCC/XG)_{n,l} (B)

A 22% d'humidité relative, les films (NCC/GN)_{n,l} possèdent un module d'Young de 4,94 GPa contre 2,12 GPa pour les films (NCC/XG)_{n,l} (Figure V-4B). La présence de plaquettes de gibbsite dans le réseau de nanocristaux de cellulose de coton augmente les propriétés mécaniques. On peut penser que de par leur géométrie plane, les GN créent plus de points de contact entre les NCC du réseau, augmentant ainsi le module de la phase percolante.

V.2.2. Influence du facteur de forme sur le module d'Young de (NCC/GN)

Comme dans le cas des films (NCC/XG), nous avons étudié l'effet du facteur de forme des NCC sur les propriétés mécaniques des films (NCC/GN). L'idée est d'accroître le module d'Young de la phase percolante par l'utilisation de NCC de tunicier de facteur de forme plus élevé.

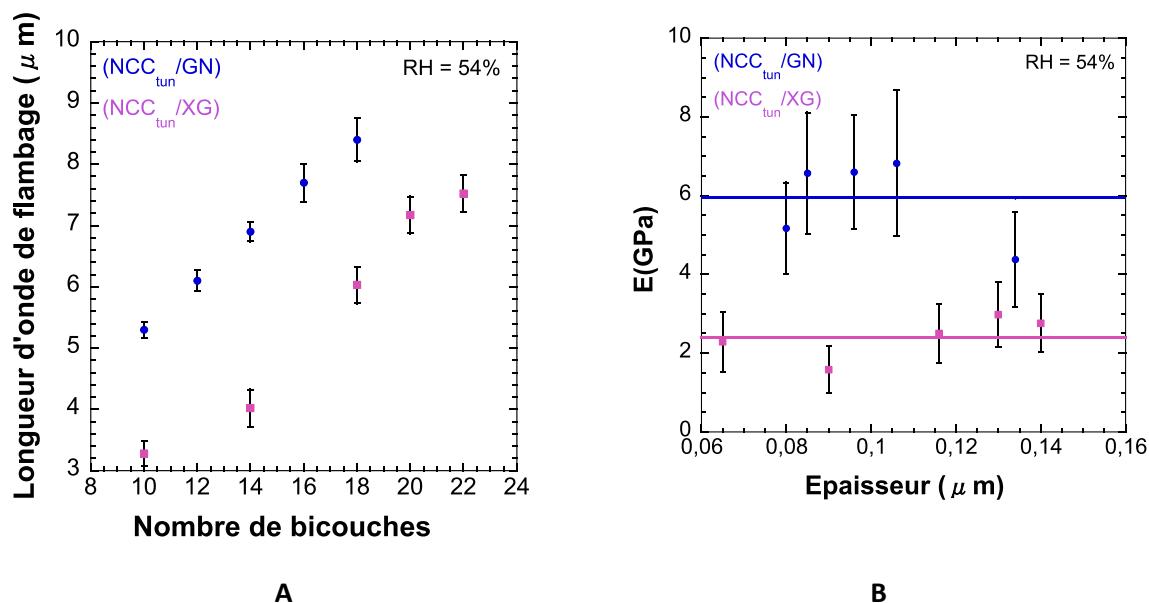


Figure V-5 : Evolution de la longueur d'onde de flambage en fonction du nombre de bicouches (A) de films $(\text{NCC}_{\text{tun}}/\text{GN})_{n,l}$ et $(\text{NCC}_{\text{tun}}/\text{XG})_{n,l}$ et comparaison du module d'Young en fonction de l'épaisseur pour des films (B)

Avec une valeur de 5,91 GPa mesurée à 54% d'humidité, les films $(\text{NCC}_{\text{tun}}/\text{GN})_{n,l}$ affichent les meilleures propriétés de tous les systèmes testés jusqu'à présent (Figure V-5), même si cette valeur reste relativement faible. L'utilisation de long nanocristaux alliés à des nanoparticules de géométrie plaquettaire permettrait d'obtenir le réseau percolant le plus performant. La longueur des NCC de tunicier étant nettement supérieure au diamètre des GN, un seul NCC peut relier plusieurs plaquettes. Cet effet de pontage qui n'existe pas avec les NCC de coton augmenterait l'effet de renfort.

Nous avons étudié dans la première partie de ce chapitre, l'influence de l'humidité relative sur le module d'Young de films (NCC/XG) . Les plus faibles valeurs de modules d'Young obtenues à forts taux d'humidité ont été attribuées à l'affaiblissement des liaisons inter NCC en présence d'eau et à l'hygroscopie du polymère.

Les films $(\text{NCC}_{\text{tun}}/\text{GN})$ étant uniquement constitués de particules cristallines, nous avons voulu savoir si l'humidité avait également une influence sur le module d'Young. Nous avons donc mesuré le module d'Young de films $(\text{NCC}_{\text{tun}}/\text{GN})_{n,l}$ à deux taux d'humidité différents : 54 et 74%.

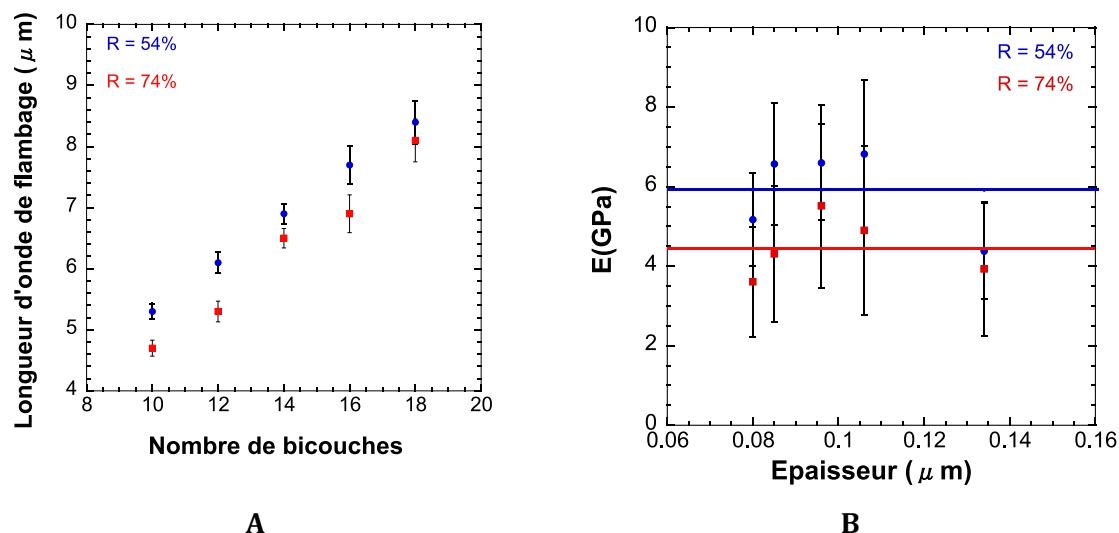


Figure V-6 : Evolution de la longueur d'onde de flambage en fonction du nombre de bicouches (A) et du module d'Young en fonction de l'épaisseur (B) pour des films $(NCC_{tun}/GN)_{n,l}$ mesurés à 54 et 74 % d'humidité relative.

A 54% d'humidité relative, un module d'Young de 5,91 GPa a été mesuré contre 4,95 GPa à 74%. On note donc une faible diminution du module d'Young avec l'humidité, tout en conservant une valeur relativement élevée. Il semblerait donc les films (GN/NCC) soient moins sensibles à l'humidité que les films (NCC/XG). Ce résultat semble montrer que les interactions inorganiques/organiques sont moins sensibles à l'humidité.

V.2.3. Propriétés mécaniques du système ternaire (NCC/XG/GN)

Les films (NCC/GN) semblent présenter de meilleures propriétés mécaniques que les films (NCC/XG). Cependant, lors de la fabrication de films autosupportés (NCC/GN), nous avons constaté que ces films étaient extrêmement fragiles et difficilement manipulables, rendant leur utilisation quasiment impossible. Afin d'augmenter leur ductilité nous avons introduit un troisième constituant : le xyloglucane.

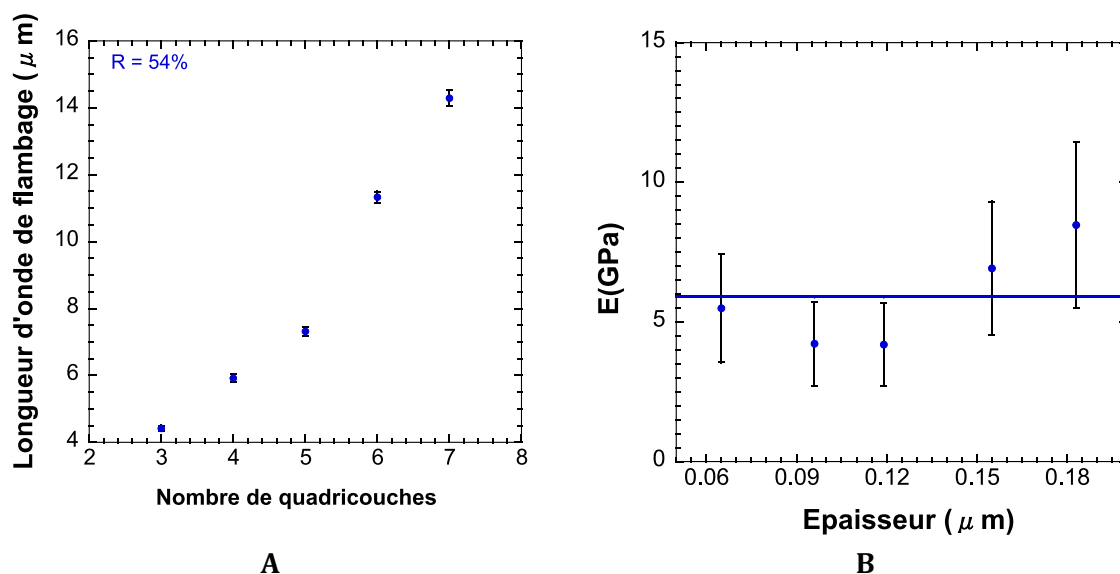


Figure V-7 : Evolution de la longueur d'onde de flambage en fonction du nombre de bicouches (A) et du module d'Young en fonction de l'épaisseur (B) pour des films $(\text{NCC/XG/NCC/GN})_{n,l}$ mesurés à 54 d'humidité relative. La ligne horizontale correspond à la valeur moyenne du module d'Young.

A 54% d'humidité, les films (NCC/XG/NCC/GN) affichent un module d'Young de 5,86 GPa. Cette valeur est comparable à la valeur la plus élevée que nous avons obtenue pour les films $(\text{NCC}_{\text{tun}}/\text{GN})$ qui était de 5,91 GPa. Par ailleurs, c'est la valeur la plus haute que nous avons obtenue sur des films construits avec des NCC de coton. Ceci est probablement dû d'une part à l'association entre le xyloglucane et les 2 types de nanoparticules et d'autre part à une structure très dense. Dans le chapitre 3, nous avons vu que l'architecture des films (NCC/XG/GN/NCC) était extrêmement dense et stratifiée. Par ailleurs, nous avons vu précédemment que l'utilisation de plaquettes de GN pouvait être un avantage car de part leur géométrie plane, elles génèrent plus de points de contact entre les nanoparticules du réseau percolant. Il existe donc dans ce système une alternance de 2 réseaux percolants : un réseau de NCC et un réseau de GN avec une quantité plus importante de contacts. Par ailleurs, les deux réseaux sont reliés grâce aux couches intermédiaires de xyloglucane qui permettent un transfert de charge efficace. En plus de posséder, un module d'Young élevé, les films (NCC/XG/NCC/GN) sont beaucoup plus ductiles car contrairement aux films (NCC/GN) , les surfaces ne se fissurent pas lorsqu'on les comprime. Ils sont donc une bonne alternative puisqu'ils permettent d'allier résistance et ductilité.

V.3. Etude des propriétés optiques de films (GN/NCC)

A l'instar des propriétés mécaniques, les propriétés optiques des films (NCC/GN) doivent varier en fonction de leur architecture qui est elle-même dépendante des paramètres physico-chimiques utilisés lors de leur construction. Nous avons donc évalué les propriétés optiques de films

(NCC/GN) préparées dans différentes conditions en mesurant la transmittance de films déposés sur des lames de quartz. De telles mesures sont susceptibles de révéler si le revêtement déposé sur le substrat est antiréfléctif ou non.

Pour qu'un film déposé sur un substrat soit antiréfléctif, deux conditions doivent être remplies :

1. L'indice de réfraction du film, n_f , doit être égal à $(n_s n_a)^{0,5}$. où n_a est l'indice de réfraction de l'air égal à 1 et n_s l'indice de réfraction du substrat. Dans le cas du quartz ($n_s = 1,46$) l'indice de réfraction du film doit être environ égal à 1,22
2. L'épaisseur du film, d , doit être égale à $\lambda/4$. λ étant la longueur d'onde de la lumière incidente.

Les premiers films antiréfléctifs à base de NCC ont été introduits par Podsiadlo et al. (Podsiadlo *et al.* 2007). En déposant des multicouches (PEI/NCC_{tun}) sur des lames de verre, ils ont pu obtenir une transmittance proche de 100% pour une longueur d'onde autour de 400 nm dans le cas de films formés de 12 bicouches. C'est la structure poreuse de ces films semblables à des piles de Mikado qui permet de remplir la première condition.

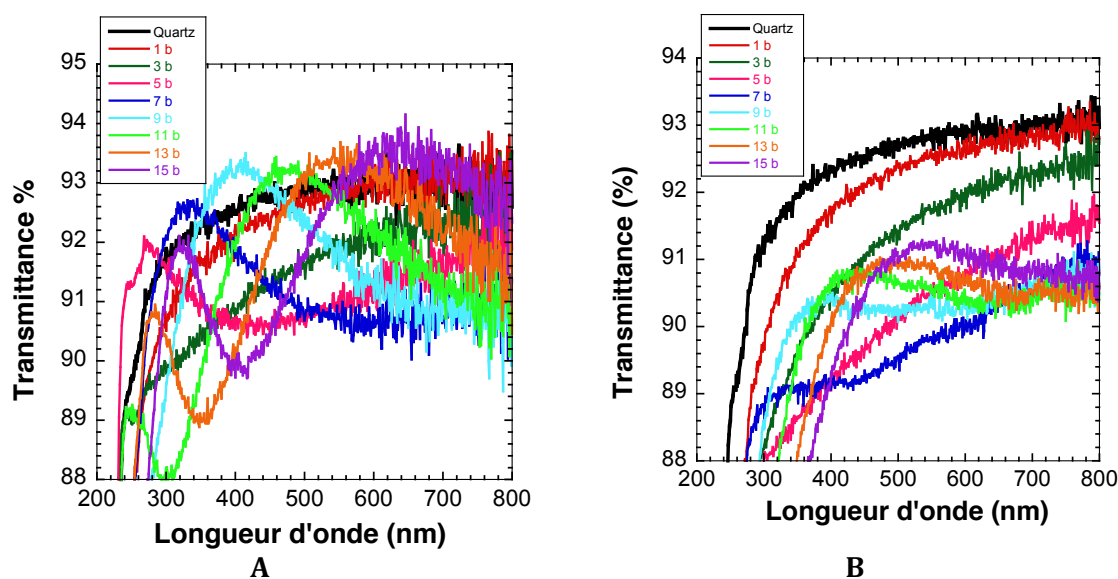
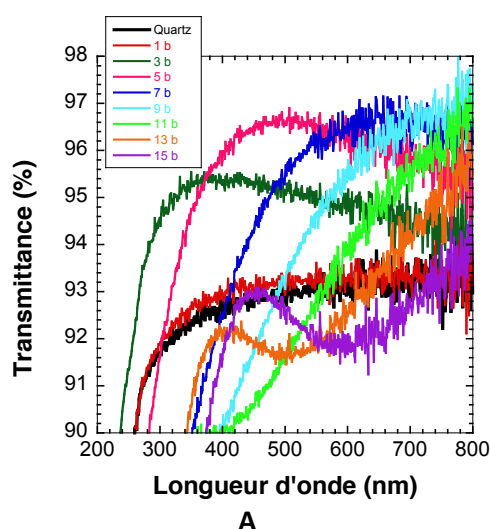


Figure V-8 : Spectres de transmittance UV-vis récoltés sur des films $(GN/NCC\ 10\ mM\ NaCl)_{n,l}$ (A) et $(GN/NCC)_{n,l}$ (B) déposés sur des lames de quartz

La Figure V-8 présente les spectres de transmittance obtenus pour des nombres croissants de bicouches pour des films $(GN/NCC\ 10\ mM\ NaCl)_{n,l}$ et $(GN/NCC)_{n,l}$. Quel que soit le nombre de bicouches, la transmittance reste en dessous de celle du quartz nu pour les films $(GN/NCC)_{n,l}$. Pour les multicouches $(GN/NCC\ 10\ mM\ NaCl)_{n,l}$ un maximum de transmittance dû à des phénomènes d'interférences est observé pour chaque valeur de n et ce maximum se déplace vers les plus grandes longueurs d'onde quand n augmente. La valeur maximale de la transmittance n'est quelégalement supérieure à celle du quartz nu dans chaque cas. Cette absence de propriété d'anti-réflexion est attribuée à la trop forte densité des films qui ne permet pas de remplir la condition sur l'indice de

réfraction du revêtement. En effet, les films considérés ici dont des porosités varient entre 70 et 80 % ont des indices de réfraction dans la gamme 1,4- 1,45 qui sont bien supérieures à 1,22. Il ne semble donc pas possible de créer des revêtements antirélectifs par l'utilisation de NCC de faible facteur de forme. Cependant, on constate que les 2 films ont des spectres de transmittance très différents. Aussi, il semble que la force ionique influe tout de même sur les propriétés optiques des films (NCC/GN).

L'influence du sel sur les propriétés anti-rélectives de films multicouches à base de NFC a déjà été étudiée dans la littérature. Dans l'étude menée par Azzam *et al.* sur les films (NFC/PAH), on observe un caractère antirélectif uniquement pour des films construits avec des solutions de PAH à 1 M NaCl (Azzam *et al.* 2014). A cette teneur en sel, la conformation en pelote du PAH favorise une porosité plus grande permettant d'avoir un indice de réfraction de l'ordre de 1,22. L'ajout d'une faible quantité de sel (12 mM NaCl) dans la suspension de NCC semble produire des surfaces encore plus réfléchives puisque la transmittance est de 98 % pour les films (PAH 1 M NaCl/NFC 12 mM NaCl)₈ contre 95% pour les films (PAH 1 M NaCl/NFC 12 mM NaCl)₈. A l'inverse, les films construits avec des solutions de PAH sans sel et donc possédant des porosités moindres ne présentent pas de caractère antirélectif. L'architecture interne et donc la porosité sont les facteurs clef pour l'obtention de surfaces antirélectives. En utilisant une lignine modèle (dehydrogenopolymères DHP) qui a tendance à former des structures sous forme de globules, Hambardzumyan et al. ont pu également obtenir des films (NCC/DHP) très antirélectifs avec des valeurs de transmittance atteignant quasiment les 100% (Hambardzumyan *et al.* 2011).



Nb de bicouches	λ (nm)	$d \times 4$ (nm)	Transmittance (%)
1	320	79	93
3	350	150	95
5	460	220	96,5
7	640	291	97
9	800	362	97,5
11	800	432	97
13	800	503	96
15	800	573	94

Figure V-9 : Spectres de transmittance UV-vis récoltés sur des films (GN/NCC_{tun})_{n,l} (A) déposés sur des lames de quartz. Tableau récapitulatif des résultats (B)

La Figure V-9A présente les spectres de transmittance obtenus pour un nombre croissant de bicouches dans le cas des films (GN/NCC_{tun})_{n,l}. Les films présentent des propriétés d'antiréflexion

puisque toutes les courbes sont situées au dessus de la courbe du quartz nu. On constate que le maximum d'antiréflexion se déplace vers de plus hautes valeurs de λ (décalage vers le rouge, *redshift*) lorsqu'on augmente le nombre de bicouches. Ce fait a également été constaté par Podsiadlo et al. dans les cas des films (PEI/NCC_{tun}) et est dû à la deuxième condition qui stipule que la longueur d'onde transmise est égale à 4 fois l'épaisseur du film. Cependant, dans notre cas on peut constater d'après les valeurs du tableau de la Figure V-9 que cela n'est parfaitement respecté. La Figure V-9 montre qu'il suffit d'ajuster le nombre de bicouches des films (GN/NCC_{tun})_{n,l} pour pouvoir créer un revêtement antiréfléctif à 97 % pour n'importe quelle longueur d'onde dans la gamme 400-800 nm. Si l'on compare nos valeurs à celle de la littérature, on constate qu'elles sont plus faibles que celles de Podsiadlo *et al.* obtenues sur les films (NCC_{tun}/PEI) ou celles de Hambardzumyan *et al.* qui avoisinent les 100% (Podsiadlo *et al.* 2007, Hambardzumyan *et al.* 2011). Elles sont par contre assez proches de celles obtenues par Azzam *et al.* sur les films (NFC/PAH) (Azzam *et al.* 2014). Comme nous l'avons déjà évoqué plus haut, la valeur de la transmittance est directement liée à la porosité interne de nos films. Aussi il semblerait que l'assemblage de NCC de tunicier et de GN produise des films moins poreux que l'association de NCC de tunicier à du PEI ou de NCC de coton et de DPH. L'indice de réfraction des films (GN/NCC_{tun}) semble être proche de celles de films (NFC/PAH).

Les propriétés d'antiréflexion des films à base de NCC_{tun} et de GN sont dues à leur caractère poreux mis en évidence dans le chapitre 3. La valeur de porosité de ces films n'est pas connue mais doit être telle que l'indice de réfraction avoisine 1,22.

V.4. Conclusion

Nous avons dans ce chapitre évalué les propriétés mécaniques de films multicouches à base de NCC grâce à la technique SIEBIMM. Tous nos systèmes présentaient des modules d'Young compris entre 0,6 et 6 GPa. Par ailleurs, nous avons montré que les propriétés des films (NCC/XG) dépendaient fortement du taux d'humidité puisque des valeurs de modules d'Young plus faibles ont été mesurées à des taux d'humidité croissants. Ceci a été attribué à l'affaiblissement des liaisons inter NCC. Pour augmenter la résistance à l'humidité, la stratégie envisagée, consistant à remplacer le XG par du OXG, s'est avérée insuffisante probablement à cause d'un degré d'oxydation trop faible. Afin d'accroître le modules d'Young des films, deux solutions ont été testées: l'utilisation de NCC de facteur de forme élevé comme le tunicier, et l'introduction de nanoplaquettes de géométrie plane. Les deux solutions se sont avérées concluantes puisque des valeurs plus grandes de module d'Young ont été mesurées. Ceci est dû à une résistance accrue du réseau percolant générée par un plus grand nombre de contacts entre les particules. Pour les films (GN/NCC_{tun}), les NCC de tunicier étant beaucoup plus longs que ceux de coton et surtout que le diamètre des GN, ils peuvent relier plusieurs

plaquettes ensemble créant ainsi un pontage entre les nanoparticules. Enfin, l'élaboration de films multicouches ternaires à base de GN, NCC et xyloglucane semble une alternative prometteuse car elle permet de générer des films à fort module d'Young et très ductile contrairement aux films tout nanoparticule qui sont très fragiles.

Enfin nous avons montré qu'il est possible de construire des revêtements antiréflectifs sur une large gamme de longueur d'onde en associant des NCC de tuniciér et des GN. De tels films possèdent de plus de relativement bonnes propriétés mécaniques et une sensibilité à l'eau limitée.

Chapitre VI : Films orientés à base de NCC

VI. Chapitre VI : Films orientés à base de NCC

Dans ce chapitre, nous présenterons les prémices d'un travail portant sur l'élaboration de films multicouches (NCC/XG) orientés. Par manque de temps, cet axe de recherche n'a pas fait l'objet d'une étude approfondie et les résultats présentés relèvent plus de la preuve de concept que de l'étude quantitative. Ils méritent néanmoins d'être mentionnés car les premiers résultats obtenus peuvent servir de base pour de futurs travaux de recherche plus aboutis.

VI.1. Orientation des NCC sous cisaillement

Dans la partie bibliographie, nous avons abordé le thème des films multicouches à base de NCC pour lesquels les NCC possèdent une orientation privilégiée. Nous nous sommes limités à l'orientation au sein de films multicouches car les exemples d'alignement des NCC en volume ou dans des matériaux anisotropes ne sont pas adaptables au processus d'assemblage couche par couche. Les trois stratégies envisagées pour orienter les NCC dans des films multicouches sont: l'orientation radiale induit par le mode de déposition spin coating (Cranston and Gray 2006), l'absorption sur une surface à partir d'une suspension en phase chirale nématique de NCC de coton (Jean *et al.* 2008), l'utilisation d'un champ magnétique très élevé sur une suspension de NCC également en phase chirale nématique (Cranston and Gray 2006). Les trois exemples présentent une orientation prononcée des NCC de coton, néanmoins, à chaque fois, les domaines orientés sont de taille restreinte et nécessitent des protocoles contraignants (champs magnétiques extrêmement élevés alliés à des temps de déposition de 24h pour une couche, immersion d'un wafer dans la partie anisotrope d'une suspension de NCC à 7% m/m). Par ailleurs, dans le cas du spin coating, la direction de l'orientation ne peut être modifiée et est obligatoirement radiale ce qui laisse peu de marge de manoeuvre pour la confection de nanomatériaux anisotropes.

L'idée de ce chapitre est de trouver une stratégie pour orienter les NCC sur de larges surfaces (plusieurs millimètres voire centimètres) mais également de contrôler cette orientation. Dans l'absolu, l'objectif serait d'être en mesure de construire des films multicouches (NCC/XG) où la direction de l'orientation de chaque couche serait choisie. On pourrait ainsi obtenir des structures où les couches de NCC seraient perpendiculaires les unes aux autres ou les faire tourner d'un pas constant le long de la normale au film. Idéalement, la stratégie envisagée doit être facile à mettre en œuvre, économique et écologique. Ceci exclu donc l'usage de suspension de NCC dispersés dans des solvants organiques.

La stratégie adoptée a consisté à induire l'orientation des NCC dans une direction privilégiée en réalisant les étapes d'adsorption au sein d'une suspension sous écoulement de cisaillement. Cette

idée est apparue lors de tests préliminaires effectués avec des moyens rudimentaires facilement disponibles dans tout laboratoire. Nous présenterons ces résultats effectués avec des suspensions de NCC de coton dans un premier temps puis de tunicier dans un second temps. Dans une deuxième partie, nous avons tenté d'améliorer la technique de déposition en utilisant un dispositif plus élaboré pour lequel l'orientation des NCC devrait être nettement plus contrôlée. Dans tout le chapitre, le système d'axes utilisé pour décrire les images AFM est spécifié sur la Figure VI-1.

VI.1.1. Tests préliminaires

VI.1.1.1. Orientation des NCC de coton

Le dispositif utilisé est présenté dans la partie matériel et méthodes. Il consiste tout simplement à agiter une suspension de NCC à l'aide d'un agitateur magnétique et à insérer un wafer de silicium fin dans cette suspension de façon à ne pas perturber l'écoulement dont les lignes de flux doivent être plus ou moins parallèles aux bords du bécher. Le wafer est préalablement couvert d'une sous couche de PEI/PSS/PAH pour favoriser l'adsorption des NCC. La concentration de la suspension de NCC de coton est fixée à 3,6% m/m et ne contient pas de sel. Le temps de trempage choisi est environ 10 minutes. Après le dépôt, les échantillons sont séchés et observés en AFM pour constater l'orientation des objets dans la couche. Dans ces conditions, l'unique paramètre sur lequel nous avons joué était la vitesse d'agitation de la suspension. Deux vitesses ont été testées : une faible et une élevée. Le dispositif utilisé ne permettait pas une mesure quantitative de ces vitesses et cela n'était pas l'objectif de ces tests préliminaires. La détermination de la vitesse et du taux de cisaillement seront par contre abordés dans la partie VI.1.2.

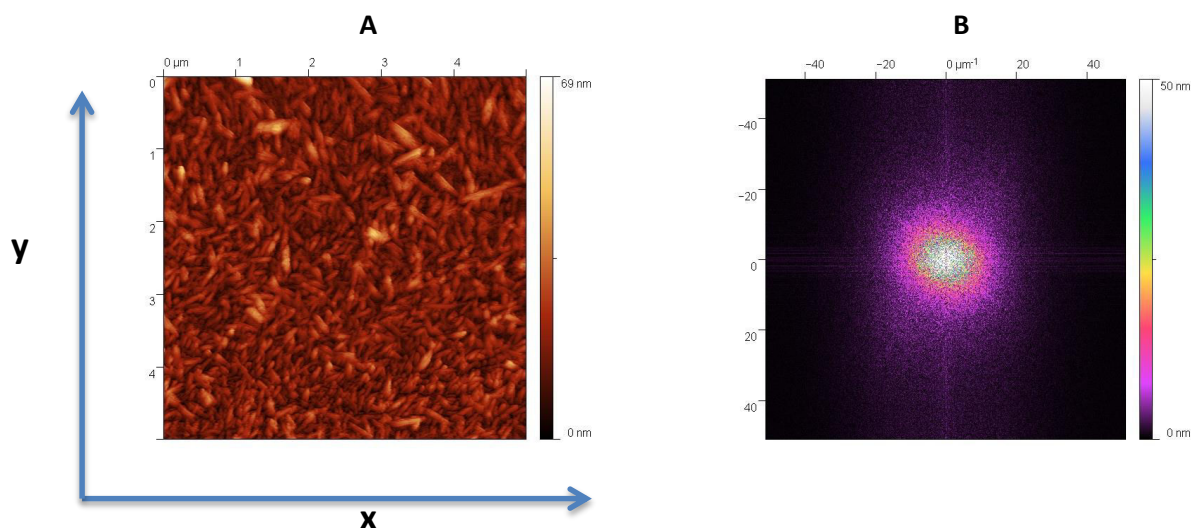
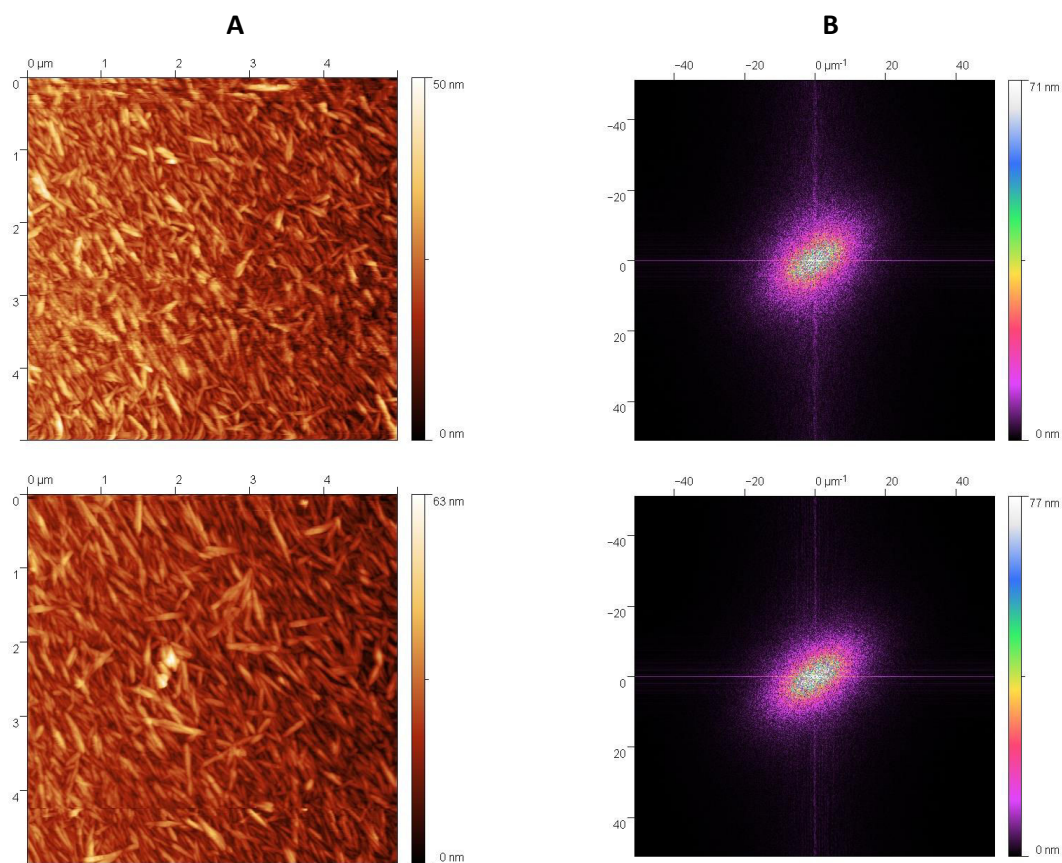


Figure VI-1 : Image ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) de topographie de surface obtenue en AFM (Tapping mode) pour une couche de NCC de coton adsorbée sur une sous couche PEI/PSS/PAH (A) avec la transformée de

Fourier correspondante (B). La déposition de la couche de NCC de coton a été réalisée sous cisaillement avec un dispositif maison pour une faible vitesse d'écoulement.

Les Figure VI-1 et Figure VI-2 correspondent à des images AFM de topographie de surface (A) avec les transformées de Fourier correspondantes (B), pour des tentatives d'alignement réalisées respectivement à faible vitesse d'agitation et vitesse plus élevée.

Sur la Figure VI-1, aucune orientation des NCC n'est constatée visuellement (A) et la transformée de Fourier est isotrope. Sur la Figure VI-2, on constate par contre une forte orientation des NCC à 45° par rapport à l'axe x. L'orientation est confirmée par la transformée de Fourier qui affiche une forme anisotrope ellipsoïdale à 90° de l'orientation physique des NCC. Afin de vérifier si cette orientation était la même pour toute la surface, des images d'AFM ont été prises à différents endroits pour couvrir la totalité de l'échantillon dont les dimensions sont 2×3 cm. On constate visuellement un alignement similaire des NCC sur la totalité les photos et toutes les transformées de Fourier présentent la même forme oblongue. Afin de balayer toute la surface avec l'AFM, l'échantillon est déplacé avec les vis micrométriques mais également à la main ce qui peut expliquer une légère modification de l'angle d'orientation. On constate que l'orientation n'est pas toujours parfaite et une certaine proportion de NCC possède un alignement différent de la direction d'orientation globale. Néanmoins, une tendance semble apparaître.



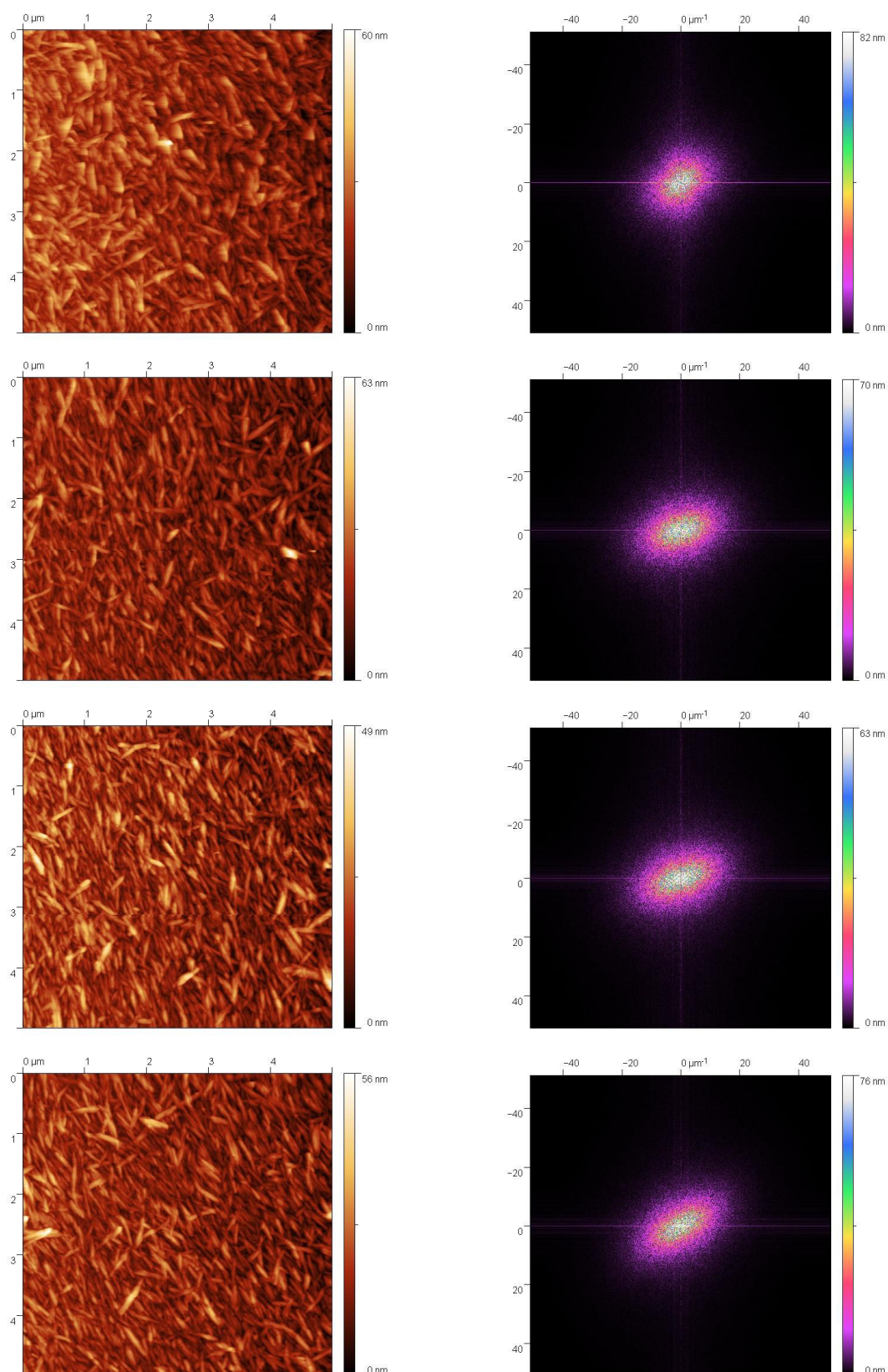


Figure VI-2 : Images ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) de topographie de surface obtenues en AFM (Tapping mode) pour une couche de NCC de coton adsorbée sur une sous couche PEI/PSS/PAH (A) avec la transformée de Fourier correspondante (B). La déposition de la couche de NCC de coton a été réalisée sous cisaillement avec un dispositif maison pour une forte vitesse d'écoulement. Test1

Cette méthode d'alignement, déconcertante de simplicité, permet de produire des surfaces orientées de NCC de taille macroscopique (6 cm^2) bien supérieure aux exemples de la littérature.

De plus, Cette méthode est reproductible et a été utilisée à plusieurs reprises, donnant toujours une orientation prononcée. A titre d'exemple, nous présentons sur la Figure VI-3 les résultats obtenus un an après ceux de la Figure VI-2 réalisés dans les mêmes conditions.

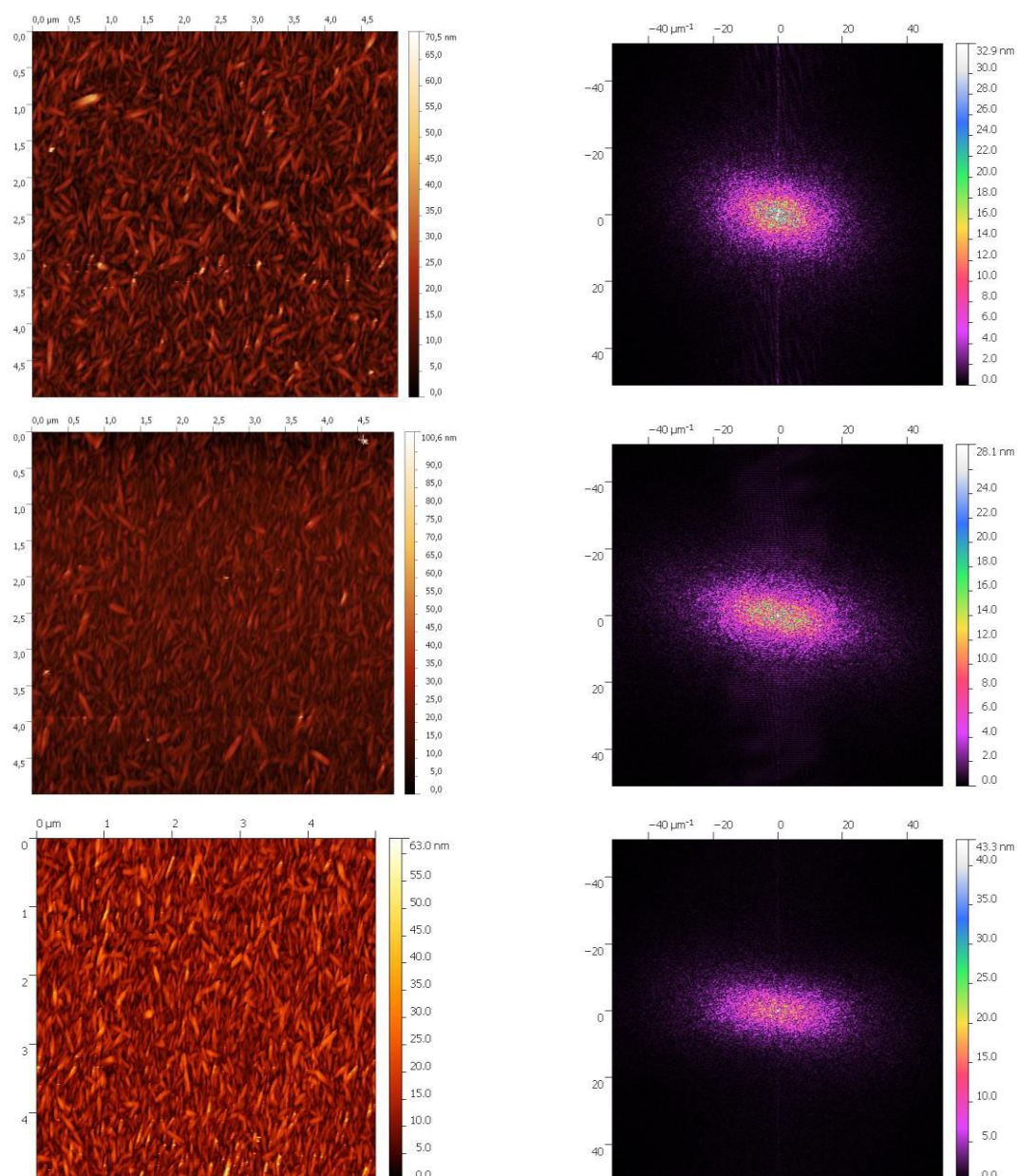


Figure VI-3 : Images ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) de topographie de surface obtenues en AFM (Tapping mode) pour une couche de NCC de coton adsorbée sur une sous couche PEI/PSS/PAH (A) avec la transformée de Fourier correspondante (B). La déposition de la couche de NCC de coton a été réalisée sous cisaillement avec le même dispositif que pour la Figure VI-2.

Ces résultats montrent qu'il est possible d'orienter par cisaillement des NCC pour les adsorber par la suite sur des surfaces planes à condition que le taux de cisaillement (ou la vitesse du

flux) soit suffisamment élevé pour permettre une orientation des particules. Le taux de cisaillement est un paramètre clef pour l'orientation de nanoparticules sous écoulement et a déjà fait l'objet de plusieurs recherches (Philippe *et al.* 2013). Ce qui ressort de ces études est qu'il existe deux valeurs seuil pour le taux de cisaillement : une valeur T1 en dessous de laquelle les particules ont une orientation quelconque et au dessus de laquelle elles sont toutes orientées dans la même direction et un taux de cisaillement T2, au dessus duquel les particules entrent dans un régime turbulent.

VI.1.1.2. Orientation des NCC de tunicier

Forts de ces observations, nous avons voulu réaliser le même type de test sur des suspensions de NCC de tunicier. Nous avons également joué sur la vitesse d'agitation de la suspension (taux de cisaillement) mais aussi sur la concentration de la suspension de NCC de tunicier. Les objets étant nettement plus longs, les conditions d'orientation pourraient différer drastiquement de celles des NCC de coton.

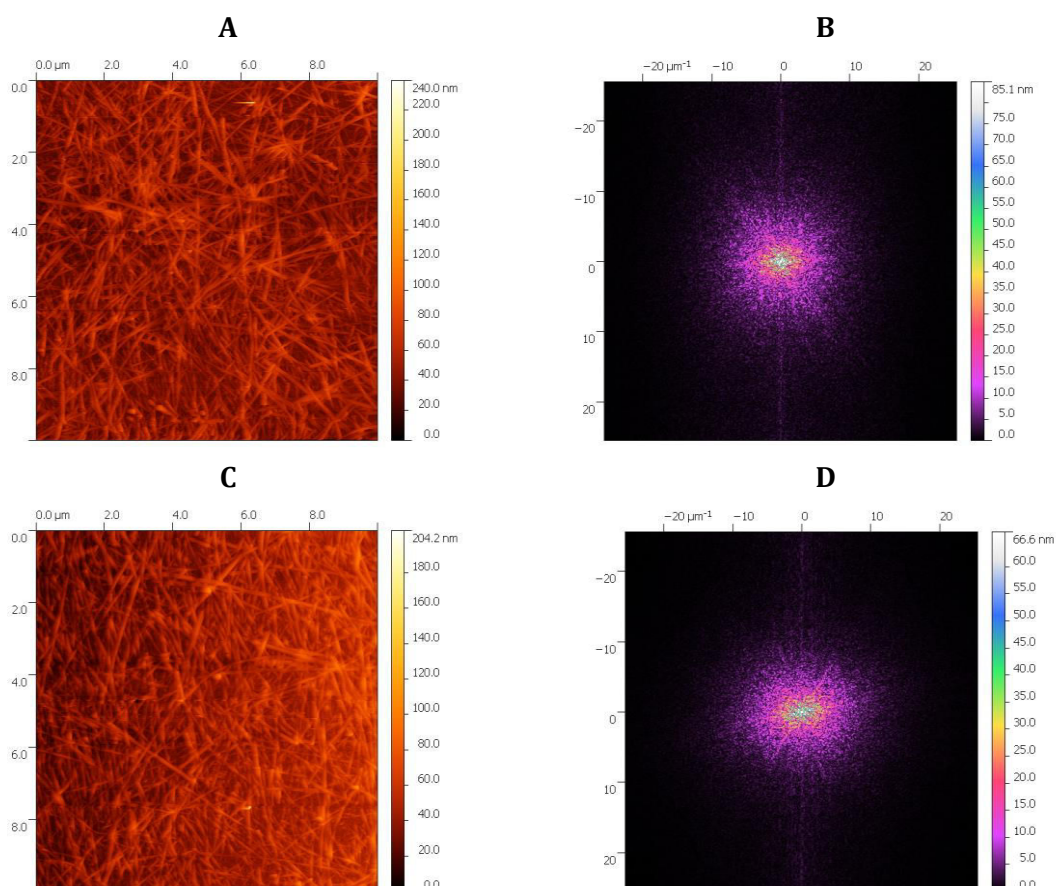


Figure VI-4 : Images ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de topographie de surface obtenues en AFM (Tapping mode) pour des couches de NCC de tunicier adsorbées sur des sous couches PEI/PSS/PAH (A&C) avec les transformées de Fourier correspondantes (B&D). La concentration des suspensions était de 0,42%

m/m. La déposition de la couche de NCC de tunicier a été réalisée sous cisaillement avec un dispositif décrit en VI.1.1.1.1 pour une faible vitesse d'écoulement (A) et une forte vitesse d'écoulement (C).

La Figure VI-4 présente les images de topographie avec les transformées de Fourier correspondantes d'échantillons réalisés avec une suspension de NCC de tunicier à 0,42% m/m sous écoulement de cisaillement avec une faible vitesse d'agitation (A) et une forte vitesse d'agitation (C). Aucune des images ne montre d'alignement significatif des objets et les transformées de Fourier apparaissent relativement isotropes. Il est probable que la concentration soit trop élevée pour permettre à ces objets longs de plus d'un micron de s'orienter correctement. Nous avons donc décidé de diviser par deux la concentration de la suspension de NCC de tunicier.

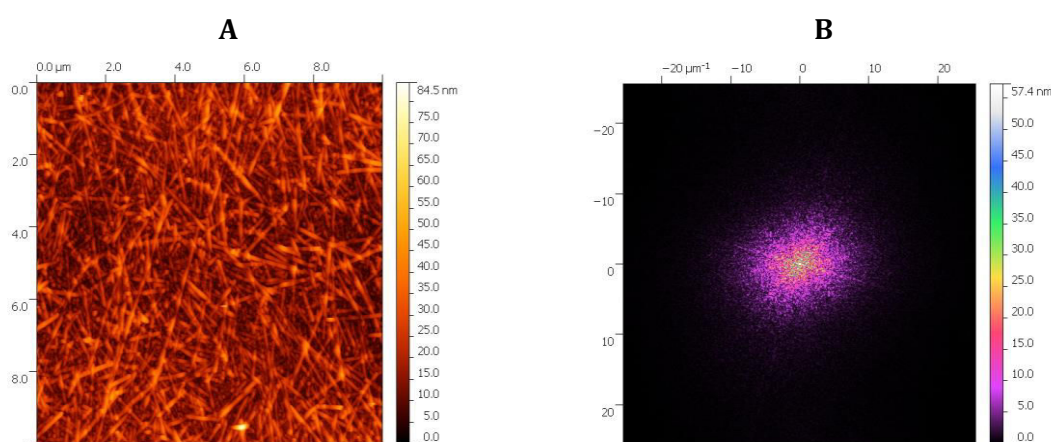
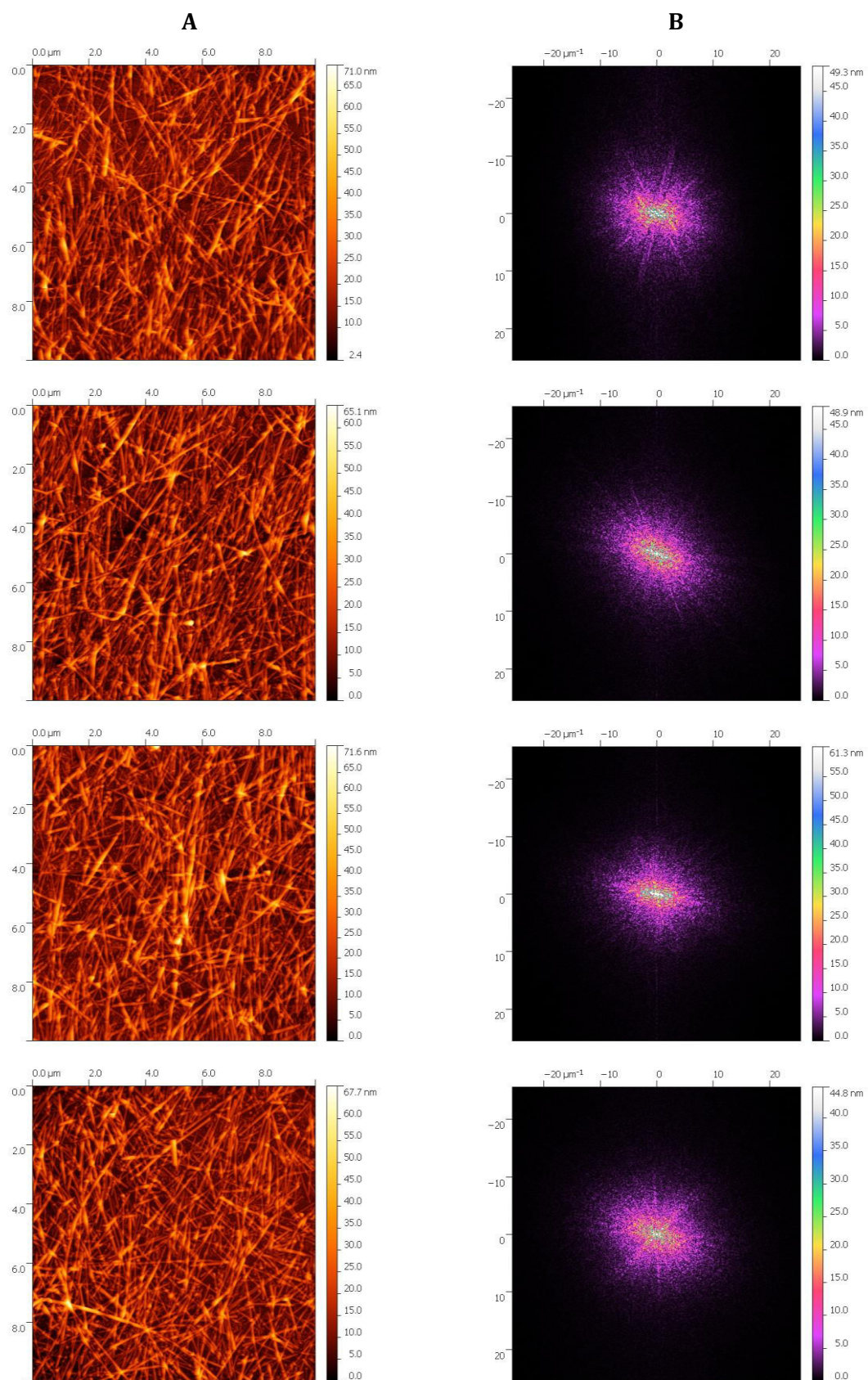


Figure VI-5 : Image ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de topographie de surface obtenue en AFM (Tapping mode) pour une couche de NCC de tunicier adsorbée sur une sous couche PEI/PSS/PAH (A) avec la transformée de Fourier correspondante (B). La concentration de la suspension était de 0,21% m/m. La déposition de la couche de NCC de tunicier a été réalisée sous cisaillement avec un dispositif décrit en VI.1.1.1 pour une faible vitesse d'écoulement.

Sur la Figure VI-5, nous avons tenté d'aligner des NCC de tunicier à partir d'une suspension à 0,21% m/m avec une faible vitesse d'écoulement. Ici encore, aucune orientation prononcée n'est décelable. Nous avons donc augmenté la vitesse d'agitation et les résultats sont présentés sur la Figure VI-6.



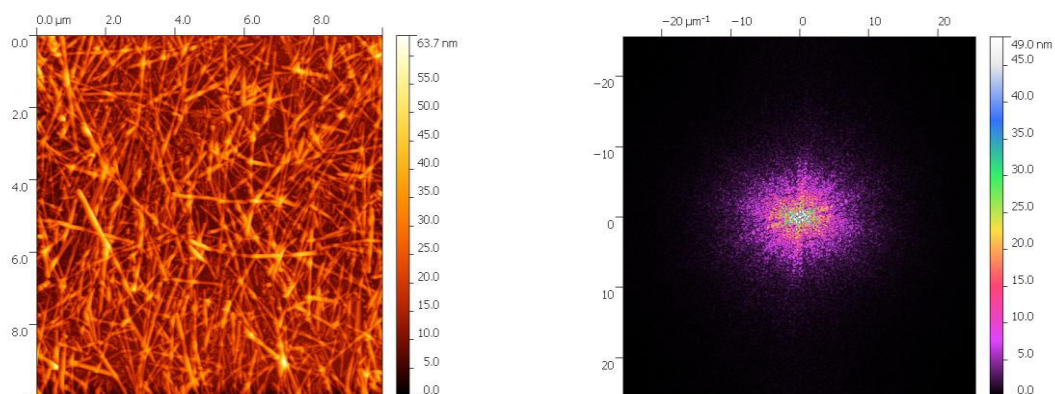


Figure VI-6 : Images ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de topographie de surface obtenues en AFM (Tapping mode) pour une couche de NCC de tunicier adsorbée sur une sous couche PEI/PSS/PAH (A) avec la transformée de Fourier correspondante (B). La concentration de la suspension était de 0,21% m/m. La déposition de la couche de NCC de tunicier a été réalisée sous cisaillement avec le dispositif décrit en VI.1.1.1 pour une forte vitesse d'écoulement.

Avec une vitesse plus élevée, on constate une orientation préférentielle des NCC de tunicier dans la direction y. Les transformées de Fourier présentent une forme anisotrope suivant la direction x. Une fois encore, afin de vérifier si l'orientation est homogène, toute la surface du wafer a été balayée. La direction d'orientation est conservée et les transformées de Fourier sont similaires. Les divergences de la direction d'orientation peuvent provenir du fait que l'échantillon doit être déplacé à la main comme mentionné plus haut.

L'orientation n'est pas aussi spectaculaire qu'avec les NCC de coton. Les objets étant nettement plus allongés, lorsque certains cristaux s'adsorbent avec une direction différente, les conséquences sur la transformées de Fourier sont forcément amplifiées et surtout, ils empêchent les prochains NCC de s'adsorber dans la bonne direction. Les résultats montrent toutefois qu'avec le même dispositif que pour les NCC de coton, il est possible d'orienter des NCC de tunicier et de les adsorber sur un wafer de silicium à condition que le taux de cisaillement soit suffisamment élevé et que la concentration de la suspension ne soit pas trop importante.

VI.1.2. Orientation avec cellule d'écoulement

Les tests préliminaires présentés précédemment montrent qu'il est possible d'élaborer des surfaces orientées en utilisant une suspension de NCC sous écoulement de cisaillement. Toutefois, avec le dispositif proposé dans la partie VI.1.1, il n'existe que peu de contrôle de la direction d'orientation des particules. Par ailleurs, le taux de cisaillement n'est pas accessible.

Afin de pallier ces difficultés, nous avons décidé de réaliser les dépôts à l'aide d'une cellule d'écoulement. Ce dispositif permet de créer un écoulement laminaire dans une cavité extrêmement

fine. La cellule étant transparente, il est possible d'observer l'écoulement par microscopie ou avec une caméra pour mieux le caractériser en faisant par exemple du PTV (particules tracking velocimetry) ou en faisant des tests de biréfringence. De plus amples détails sont donnés dans la partie matériel et méthodes. Enfin, cette cellule peut être couplée avec une lame de verre ou un wafer de silicium pour réaliser des surfaces orientées.

VI.1.2.1. Mesure de biréfringence

Dans un premier temps, nous avons réalisé des mesures de biréfringences sur les suspensions en écoulement afin de quantifier l'orientation des nanoparticules. Les mesures ont été effectuées pour les suspensions de NCC de coton et de tunicier. Pour chaque type de particules, trois taux de cisaillement ont été testés. Le calcul du taux de cisaillement est donné dans la partie matériel et méthodes. Les suspensions sont introduites dans la cellule d'écoulement par le biais d'un pousse-seringue. Les suspensions sont mises sous cisaillement pendant quelques secondes puis le flux est arrêté quelques secondes et remis de nouveau afin de bien voir l'influence du cisaillement sur la biréfringence.

VI.1.1.1.1. Alignement des NCC de coton

La Figure VI-7 représente les mesures de biréfringence sur une suspension de NCC à 2,21% m/m mise en écoulement pour trois taux de cisaillement croissants. Une suspension à une concentration 8,8 % m/m a également été testée mais elle ne présentait aucune biréfringence même à des taux de cisaillement importants.

Pour un taux de cisaillement de 6 s^{-1} , aucune biréfringence significative n'est détectée. Si on augmente le taux de cisaillement à 31 s^{-1} , on mesure une biréfringence absolue (Δn) de $2,5 \times 10^{-5}$. La suspension de NCC devient biréfringente dès que le cisaillement est appliqué et perd ce caractère instantanément dès que le cisaillement cesse. Afin de comparer cette valeur aux valeurs rencontrées dans la littérature, il convient d'exprimer la biréfringence absolue (Δn) en biréfringence intrinsèque qui est égale à la biréfringence absolue divisée par la concentration de la suspension ($\Delta n/c$). La concentration de la suspension étant $2,2 \times 10^{-2} \text{ g.cm}^{-3}$, on trouve une biréfringence intrinsèque de $1.1 \times 10^{-4} \text{ g}^{-1}.\text{cm}^3$. Si on augmente encore le cisaillement jusqu'à 63 s^{-1} , la biréfringence absolue mesurée est alors de 6×10^{-5} soit une valeur de biréfringence intrinsèque de $2,7 \times 10^{-3} \text{ g}^{-1}.\text{cm}^3$.

D'après ces mesures, on peut affirmer que plus le taux de cisaillement est important, meilleur est l'alignement des NCC. Cela confirme les résultats obtenus dans la partie VI.1.1. Les valeurs de biréfringence restent néanmoins faible par rapport aux valeurs rencontrées dans la littérature. Une valeur de biréfringence intrinsèque de $7,4 \times 10^{-2} \text{ g}^{-1}.\text{cm}^3$ a été estimée pour un cristal de cellulose

native parfaitement aligné (Herman 1949). Par ailleurs, en dispersant, des NCC dans des solvants organiques, Bordel et al. ont mesuré une valeur de $6 \times 10^{-2} \text{ g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$ pour une suspension de NCC de coton soumise à un champ électrique (Bordel *et al.* 2006).

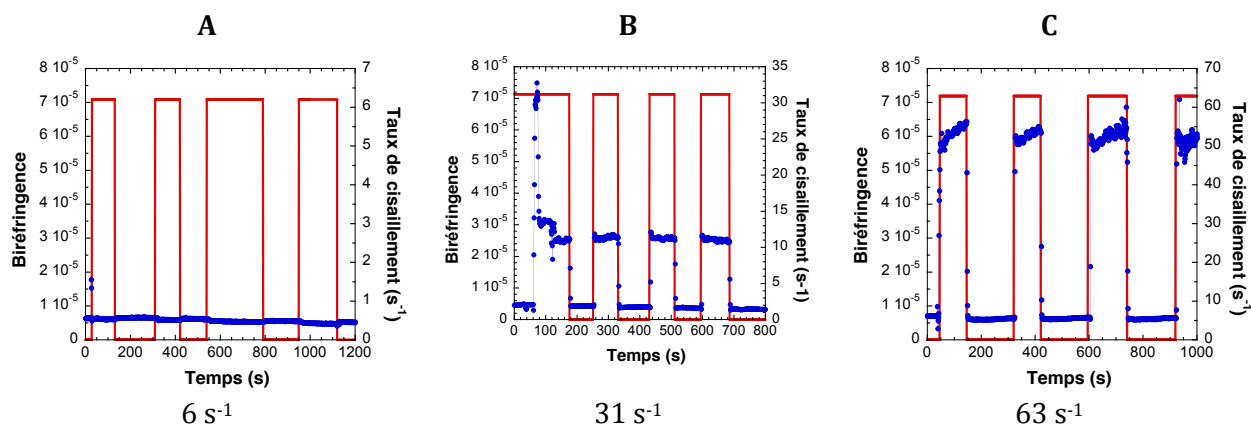


Figure VI-7 : Mesure de la biréfringence absolue pour une suspension de NCC de coton (2,21% m/m) mise sous écoulement pour différents taux de cisaillement.

VI.1.1.1.2. Alignement des NCC de tunicier

Des mesures similaires ont été réalisées avec une suspension de NCC de tunicier à 0,21% m/m. Pour des taux de cisaillement de 6 et 31 s^{-1} , on mesure une biréfringence absolue de $2,5 \times 10^{-5}$ ce qui correspond à une valeur de biréfringence intrinsèque de $1,2 \times 10^{-2} \text{ g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$. Cette valeur est supérieure à celle obtenue pour le coton et se rapproche des valeurs de la littérature. A l'inverse du coton, cette biréfringence ne retombe pas directement à 0 dès l'arrêt du cisaillement. A cause d'un facteur de forme très élevé, il est probable que les NCC de tunicier nécessitent un temps de relaxation plus important que les NCC de coton.

Si le taux de cisaillement passe à 63 s^{-1} , la biréfringence absolue mesurée devient alors environ égale à $1,1 \times 10^{-4}$ soit une biréfringence intrinsèque de $5,2 \times 10^{-2} \text{ g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$. Cette mesure s'approche de la valeur de $7,4 \times 10^{-2} \text{ g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$ communément acceptée pour un alignement parfait. On peut donc supposer qu'avec notre dispositif et en utilisant un taux de cisaillement de 63 s^{-1} les NCC de tunicier sont fortement alignés (70 % de l'alignement maximal).

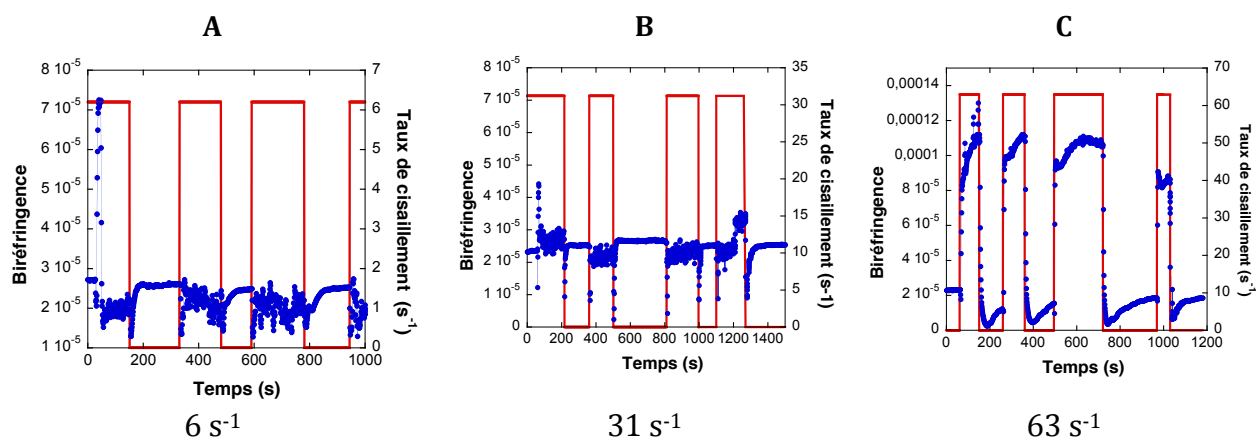


Figure VI-8 : Mesure de la biréfringence absolue pour une suspension de NCC de tunicier (0,21% m/m) mise sous écoulement pour différents taux de cisaillement.

VI.1.2.2. Dépôt sur wafer de silicium

Les résultats de biréfringence montrent que dans le cas où le taux de cisaillement est de 63 s^{-1} , les NCC de tunicier de la suspension à 0,21 % m/m sont fortement alignés. Pour ce qui est de la suspension de NCC de coton, les valeurs laissent penser que l'alignement n'est pas très prononcé. En utilisant un taux de cisaillement de 63 s^{-1} , nous avons donc tenté de réaliser des dépôts sur des wafers de silicium recouverts d'une sous couche de polyelectrolytes terminée par une couche de PAH. Nous présenterons dans un premier temps les résultats obtenus pour la suspension de tunicier à 0,21 % m/m.

Le wafer de silicium est couplé à la cellule d'écoulement de façon hermétique. Un joint est inséré entre la cellule et le wafer de silicium et le tout est tenu serré par un étau. Les dimensions du joint d'étanchéité sont : $28 \times 17 \times 0,25 \text{ mm}$. Il définit la taille de la cavité. On pourra donc avoir des surfaces orientées sur $28 \times 17 \text{ mm}^2$. La caractérisation de l'écoulement dans la cavité a fait l'objet d'une étude approfondie (Mbaye 2011). On considère que l'écoulement est homogène dans le plan xy et qu'il existe un gradient selon l'axe z. Le temps d'adsorption est fixé par la contenance de la seringue et est en générale de 5 min. Après les dépôts, les wafers sont rincés à l'eau distillée, séchés et observés en AFM. Dans les conditions utilisées, l'orientation escomptée est suivant la direction x.

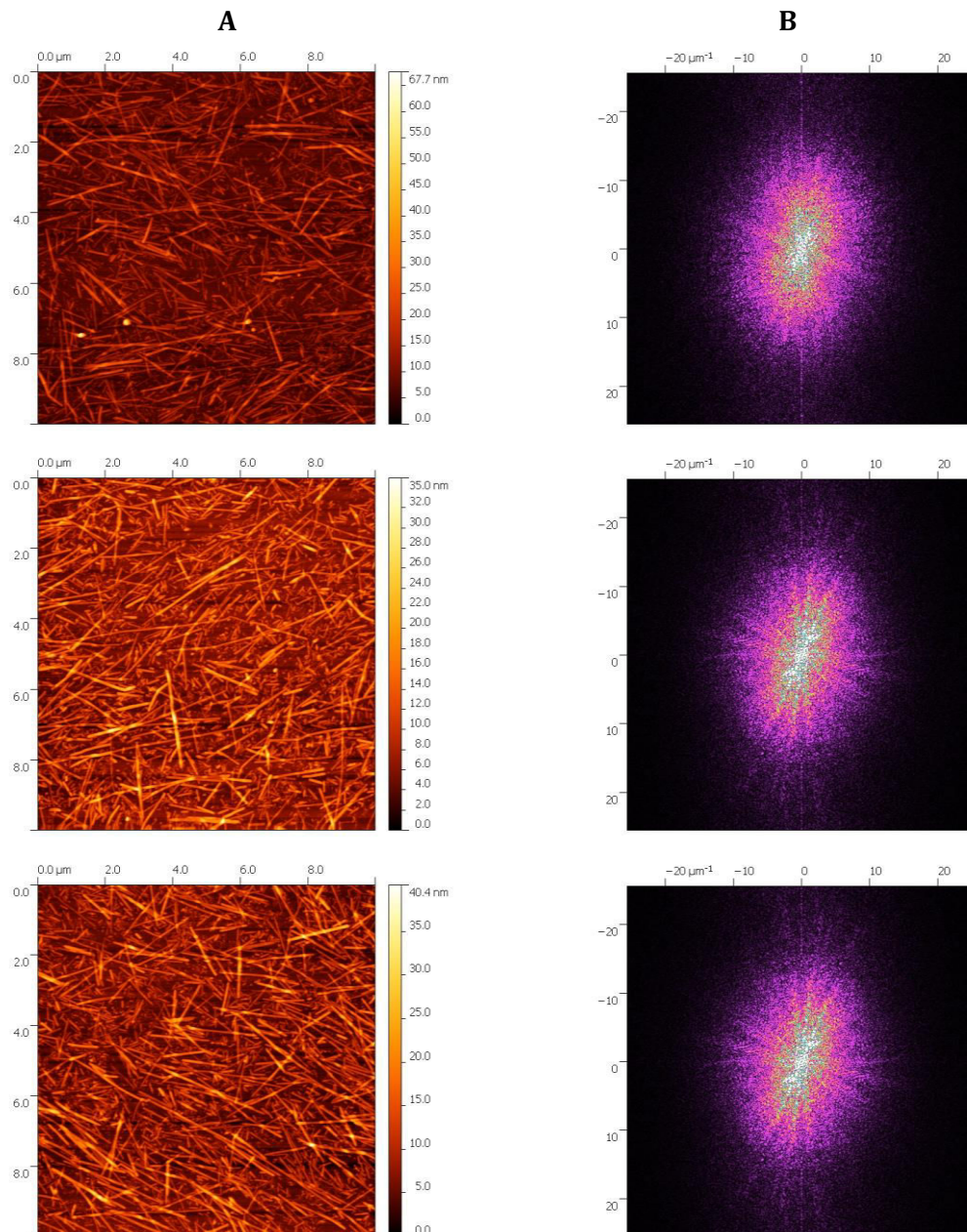


Figure VI-9 : Images ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de topographie de surface obtenues en AFM (Tapping mode) pour une couche de NCC de tunicier adsorbée sur une sous couche PEI/PSS/PAH (A) avec la transformée de Fourier correspondante (B). La concentration de la suspension était de 0,21% m/m. La déposition de la couche de NCC de tunicier a été réalisée sous cisaillement avec une cellule d'écoulement pour un taux de cisaillement de $0,63 \text{ s}^{-1}$. Test1.

La Figure VI-9 et Figure VI-10 montrent les surfaces obtenues (A) ainsi que les transformées de Fourier correspondantes (B). On constate visuellement dans les deux cas que l'alignement des objets est loin d'être parfait mais on note toutefois qu'une majorité de NCC tendent à s'aligner selon la direction x. Ceci est confirmé par la forme de la transformée de Fourier qui est une ellipse dont le grand axe est selon la direction y.

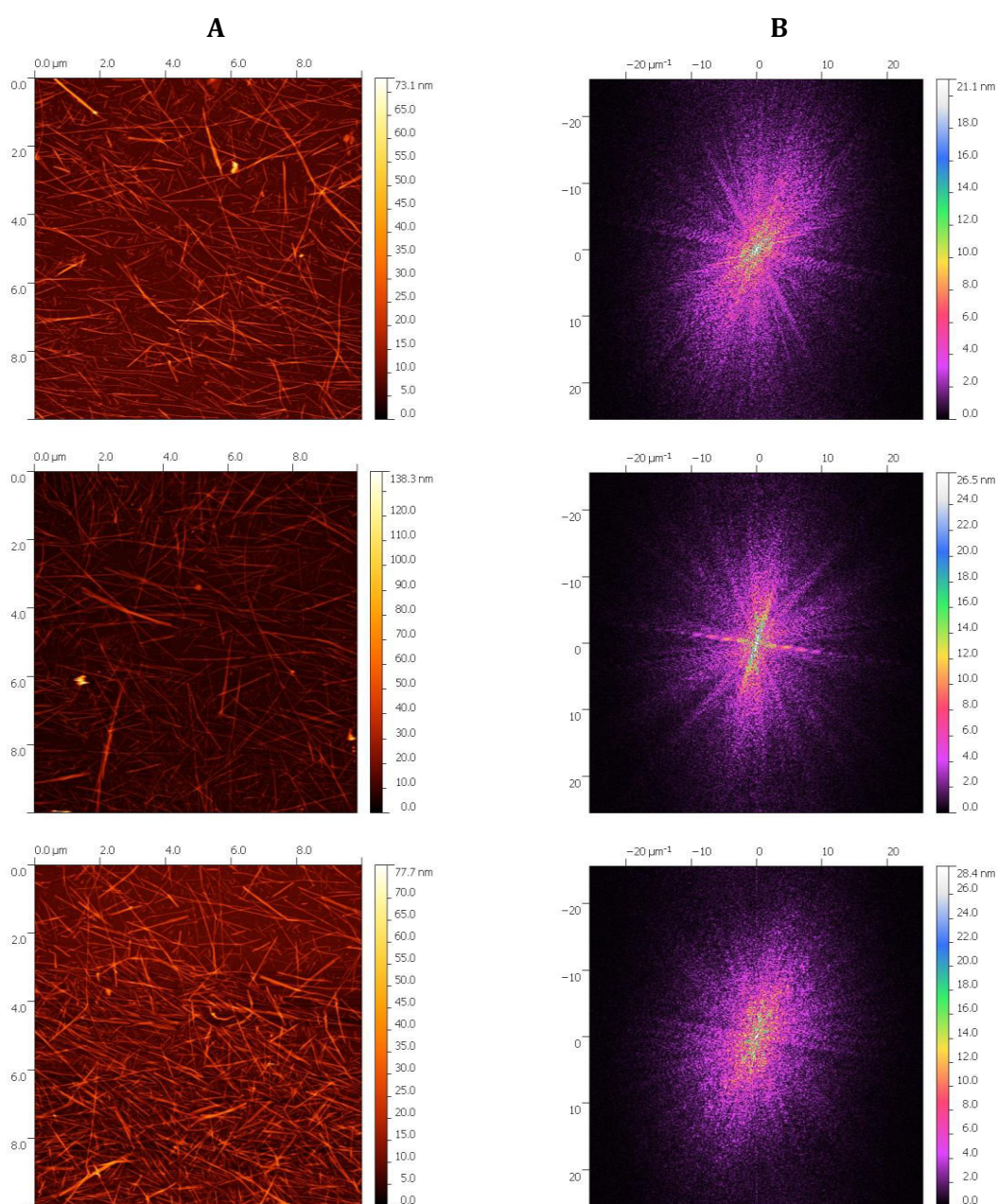


Figure VI-10 : Images ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de topographie de surface obtenues en AFM (Tapping mode) pour une couche de NCC de tunicier adsorbée sur une sous couche PEI/PSS/PAH (A) avec la transformée de Fourier correspondante (B). La concentration de la suspension était de 0,21% m/m. La déposition de la couche de NCC de tunicier a été réalisée sous cisaillement avec une cellule d'écoulement pour un taux de cisaillement de $0,63 \text{ s}^{-1}$. Test2.

Malgré les faibles valeurs de biréfringence intrinsèques, nous avons tenté d'aligner les NCC de coton. La concentration de la suspension de NCC de coton était de 3,6 % m/m et le taux de cisaillement de 63 s^{-1} . Les résultats sont présentés sur la Figure VI-11. On voit aussi bien sur l'image AFM (A) que sur sa transformée de Fourier (B) qu'aucun alignement n'est obtenu. Il est fort probable

que l'alignement des nanoparticules soit trop faible pour espérer obtenir de belles surfaces orientées.

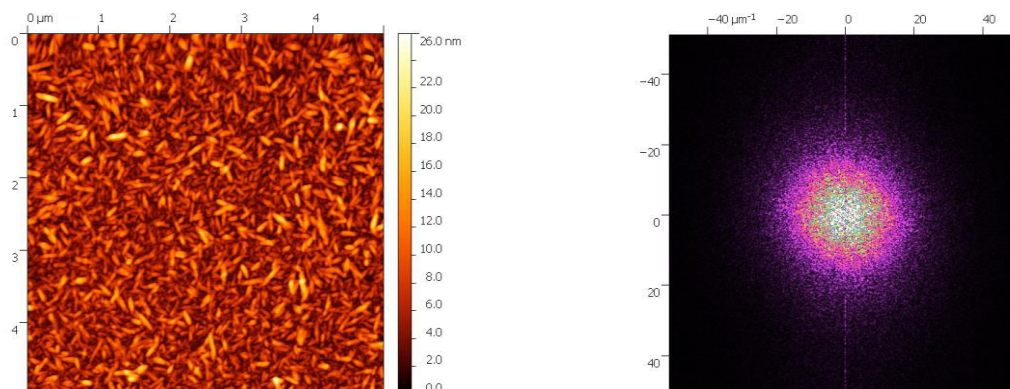


Figure VI-11 : Image ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de topographie de surface obtenue en AFM (Tapping mode) pour une couche de NCC de coton adsorbée sur une sous couche PEI/PSS/PAH (A) avec la transformée de Fourier correspondante (B). La concentration de la suspension était de 3,6% m/m. La déposition de la couche de NCC de coton a été réalisée sous cisaillement avec une cellule d'écoulement pour un taux de cisaillement de $0,63 \text{ s}^{-1}$.

Les résultats obtenus avec la cellule d'écoulement ne sont pas entièrement satisfaisants et doivent être améliorés. Dans un premier temps, nous avons vu que les valeurs de biréfringence mesurées pour les NCC de coton sont trop faibles et pourraient surement être augmentées dans le cas des NCC de tunicier. Pour notre étude, nous ne pouvions monter au dessus d'un taux de 63 s^{-1} car nous étions à la vitesse maximale du pousse-seringue. Par ailleurs, l'étanchéité du système n'est pas toujours optimale et la présence de bulles d'air modifie le fluide en écoulement. De plus, la cavité étant petite ($28 \times 17 \text{ mm}$), il est probable que des effets de bord se fassent sentir. Enfin, il serait intéressant de trouver un système dans lequel le wafer de silicium soit introduit une fois l'écoulement créé et non dès le début. En effet, en immergeant des wafers de silicium recouverts d'une sous couche de polyelectrolytes pendant 10 s dans une suspension de NCC de coton à 3,6 % m/m (Figure VI-12 A) ou de tunicier à 0,21% m/m (Figure VI-12 B), nous obtenons une densité en nanoparticules extrêmement élevée. Ceci prouve que l'adsorption sur la surface du wafer est très rapide. Cela signifie donc que les particules doivent être parfaitement alignées à l'instant $t=0$ quand le fluide entre dans la chambre. Or, cela n'est probablement pas le cas avec notre système. En effet, lorsque le fluide remplit la chambre, il faut au moins 10 à 20 s pour chasser l'air et que s'établisse un écoulement stable. Durant ce laps de temps, des NCC désorientés ont largement le temps de s'adsorber empêchant les prochains de se fixer avec la bonne orientation.

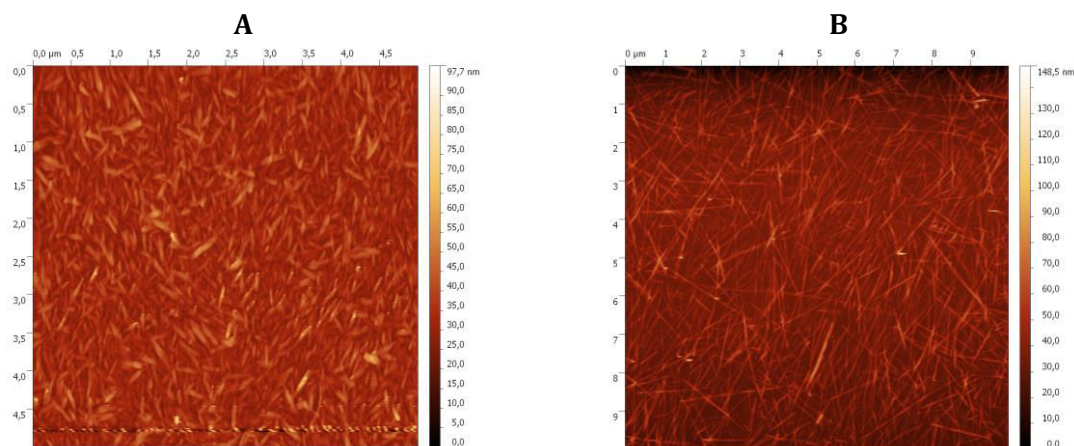


Figure VI-12 : Images ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) et ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de topographie de surface obtenues en AFM (Tapping mode) des wafers de silicium recouverts d'une sous couche PEI/PSS/PAH immergés pendant 10 s dans une suspension de NCC de coton (A) et tunicier (B).

VI.2. Conclusion

Bien qu'imparfaits ces résultats prouvent qu'il est possible de créer des surfaces orientées de NCC en créant un écoulement de cisaillement laminaire à proximité des wafers de silicium. Le taux de cisaillement semble être un paramètre clef pour l'orientation des objets. Celui-ci se doit d'être suffisamment élevé afin d'orienter la totalité des nanocristaux. Par ailleurs, la concentration de la suspension de NCC peut également influencer sur l'orientation des NCC au sein de la suspension. Cette étude est demeurée à l'état embryonnaire et mériterait d'être plus approfondie.

Conclusion générale

Les nanocristaux de cellulose (NCC) sont des briques élémentaires biosourcées bien adaptées au design de films minces multicouches fonctionnels en raison de leurs capacités d'auto-assemblage et leurs propriétés intrinsèques originales. Dans ce contexte, ces travaux de recherche avaient pour objectif l'établissement de relations structure-propriétés dans des films minces multicouches innovants à base de NCC élaborés par la méthode d'assemblage couche par couche.

Dans une première partie, les macromolécules traditionnellement associées aux NCC dans les films multicouches ont été remplacées par des nanoplaquettes de gibbsite (GN) inorganiques et chargées positivement pour former de nouveaux types de films minces hybrides organique/inorganique entièrement constitués de nanoparticules. Nous avons tout d'abord apporté la preuve de concept de la possibilité de construire de tels films en associant la géométrie 2D des nanoplaquettes et la géométrie 1D des nanocristaux. Nous avons ensuite montré que l'architecture des films (NCC/GN) peut être modulée sur très une large gamme en jouant sur trois paramètres physico-chimiques : le facteur de forme des NCC, la force ionique de la suspension de NCC et le protocole de séchage appliqué lors de la préparation des films. Selon les conditions, il est possible d'obtenir des croissances lentes ou très rapides (caractérisées par des incréments d'épaisseur de 8 à 100 nm par bicouche), des structures très stratifiées ou mixtes et des porosités variant de 12 à 50 %.

Grâce à l'utilisation de techniques d'analyse de surface complémentaires, en particulier la microscopie à force atomique et la réflectivité des neutrons, nous avons non seulement pu décrire finement cette remarquable diversité d'architectures des films hybrides, mais également prouver qu'elle est le résultat de la succession et/ou de la combinaison de différents types de forces d'interaction (électrostatique, liaisons hydrogène, forces de van der Waals...) dont l'intensité et la portée sont contrôlées par les paramètres décrits. L'augmentation de la force ionique conduit à l'écrantage des interactions électrostatiques et à des densités d'adsorption des NCC élevées et des croissances lentes. L'application d'une étape systématique de séchage entre les dépôts facilite une adsorption plane des nanoparticules qui augmente les densités d'interaction et permet le développement de liaisons fortes intra- et intercouches assurant la cohésion du film. Elle génère ainsi des films stratifiés de rugosité limitée. L'augmentation du facteur de forme des NCC induit des couches de bâtonnets de faible fraction volumique sous l'effet de l'encombrement stérique et limite les densités d'interactions avec les nanoplaquettes, conduisant à des structures poreuses. Ces diverses architectures internes modifient le comportement en gonflement des films lorsqu'ils ré-immergés dans l'eau.

Le second axe de recherche a été consacré à l'étude de l'influence du facteur de forme des NCC et de l'effet du taux d'humidité sur la structure de films biomimétiques NCC/xyloglucane. Le

premier point constitue un avancement vers la modulation des propriétés structurales et physiques de films modèles des parois primaires des cellules végétales. Le second revêt une importance majeure pour l'utilisation de tels films dans des milieux d'humidité forte ou variable.

Pour aborder le premier point, nous avons remplacé les NCC de coton jusqu'à présent associés au XG dans les films multicouches de la littérature par des NCC de tunicier (NCC_{tun}) de facteur de forme dix fois plus important. A l'instar des films (NCC_{tun}/GN), Nous avons montré qu'il est possible de construire des films (NCC_{tun}/XG) de faible densité et remarquablement homogènes à la condition stricte d'appliquer des étapes intermédiaires de séchage entre les dépôts des couches. A l'état humide, les interactions entre les constituants ne sont pas assez intenses ou nombreuses pour permettre la croissance du film qui ne devient possible qu'après le départ de l'eau.

Pour étudier le deuxième point, nous avons comparé d'une part la structure de films (NCC/XG) et (NCC/XG oxydé) en fonction du taux d'humidité et d'autre part la cinétique d'hydratation de ces films en réalisant des mesures de réflectivité des neutrons. Après avoir montré que les deux types de films sont constitués de monocouches de nanocristaux séparées par de fines couches de polymère, nous avons clairement mis en évidence que les films élaborés avec le xyloglucane oxydé gonflent environ deux fois moins et incorporent deux fois moins d'eau que les films obtenus avec le xyloglucane natif lorsque l'humidité passe de 22 à 98%. Cette bien plus faible sensibilité à l'eau des films (NCC/XGO) est attribuée à la formation de liaisons hémiacétales covalentes entre les fonctions aldéhydes produites lors de l'oxydation et les hydroxyls voisins disponibles, créant ainsi un réseau intra- et intercouche.

Nous avons également élaboré un système multicouche ternaire en associant les NCC, les GN et le xyloglucane comme liant. Ces films présentent une croissance linéaire avec un incrément par bicouche de 20 nm ce qui correspond à l'adsorption de monocouches de NCC, GN et XG. Ces films apparaissent plus stratifiés que le système (GN/NCC).

Les propriétés mécaniques et optiques d'un certain nombre de films hybrides (NCC/GN), entièrement biosourcés (NCC/XG) et ternaïres ($NCC/XG/GN$) ont ensuite été évaluées. La technique SIEBIMM a permis d'évaluer le module élastique en compression de ces films minces. Tous les systèmes se sont révélés relativement peu rigides avec des valeurs comprises entre 0,6 et 6 GPa, mais la question de la signification de la mesure sur des matériaux intrinsèquement hétérogènes reste ouverte. Nous avons cependant identifié clairement les effets des différents paramètres et architectures associés sur les propriétés mécaniques des films. Ainsi, par exemple, alors que les films (NCC/XG) montrent de faibles modules qui dépendent fortement du taux d'humidité suite à l'affaiblissement des interactions entre NCC, les films (NCC_{tun}/GN) bénéficient de la géométrie plane des plaquettes et du haut facteur de forme des bâtonnets pour conduire à des modules mesurés

jusqu'à 10 fois plus importants, probablement grâce à la multivalence des contacts entre particules. Les films ternaires apparaissent comme une alternative prometteuse car ils possèdent les modules les plus élevées et une ductilité accrue par rapport aux films tout nanoparticules.

Enfin, les mesures de transmittance ont permis d'établir que les films associant des NCC de tunisien et des GN sont antiréflectifs sur une large gamme de longueur d'onde ajustable par le nombre de bicouches déposées.

Dans une dernière partie, nous avons cherché à obtenir des surfaces macroscopiques au sein desquelles les NCC seraient orientés dans des directions privilégiées afin d'élaborer des films nanocomposites anisotropes. Un alignement prononcé a été obtenu par l'utilisation d'un flux laminaire de cisaillement. Le taux de cisaillement et le facteur de forme sont des paramètres clef pour l'orientation des objets. Les résultats encourageants obtenus laissent penser que l'optimisation de cette stratégie relativement simple permettrait de créer des structures complexes où l'orientation des NCC de chaque couche serait choisie avec précision. Il serait alors possible de réaliser des structures où les couches adjacentes de NCC seraient orientées à 90° l'une de l'autre ou tourneraient d'un pas équivalent à celui d'une phase chirale nématique. Les propriétés mécaniques seraient probablement excellentes dans le premier cas, le second cas pouvant produire des couleurs d'interférences similaires à celles produites par des structures naturelles tels que les fruits de la *pollia condensata* ou les ailes de papillon.

De nouvelles voies pour la préparation de films nanostructurés incorporant des NCC ont été ouvertes au cours de ce travail. La très grande diversité de structures accessibles, en particulier dans le cas des films hybrides, et la compréhension avancée des phénomènes rendue possible par la combinaison de différentes techniques expérimentales laisse entrevoir un design rationnel de films aux fonctionnalités variées. Un bon compromis entre propriétés mécaniques, pouvoir antiréfléctif et sensibilité à l'eau a pu être par exemple obtenu avec les multicouches (NCC_{tun}/GN).

L'étude des propriétés barrières aux gaz ou à différents types de molécules des films est une piste prometteuse à explorer car les films denses et stratifiés obtenus dans certains cas présentent les caractéristiques des couches actives de séparation.

La fabrication de films autosupportés abordée dans cette thèse mériterait de devenir une thématique à part entière. L'obtention de tels films permettrait de s'affranchir des limites de la technique SIEBIMM pour laquelle le glissement entre les particules nuit à l'évaluation d'un module d'Young comparable à celui obtenu par des mesures macroscopiques

Perspectives

Nous avons essayé dans ses travaux de recherche d'établir le lien entre la structure et les propriétés mécaniques. Toutefois, nous n'avons pas eu le temps de déterminer les propriétés mécaniques de tous les systèmes (NCC/GN). Il serait important de mesurer le module d'Young de films (GN/NCC 10 mM NaCl) afin de voir l'influence de la force ionique sur ce dernier. Par ailleurs, nous avons vu dans le chapitre 5, que le module d'Young de films (NCC/OXG) était inférieur à celui de films (NCC/XG) à un même taux d'humidité alors que nous nous attendions à de meilleurs résultats. En effet, les résultats NR semblaient montrer que les films construits avec des chaînes de xyloglucane oxydés possédaient une meilleure résistance à l'humidité que ceux faits avec des chaînes de xyloglucane natif. Nous avons attribué cela au faible degré d'oxydation utilisé (0,25). Il faudrait donc refaire des mesures similaires sur des films (NCC/OXG) élaborés avec des chaînes de xyloglucanes oxydés de degré d'oxydation supérieur à 0,25 afin de voir si ils présentent de meilleures propriétés mécaniques à des taux d'humidité élevée.

La fabrication de films autosupportés a été abordée dans cette thèse. Par manque de temps, nous n'avons pu réaliser que deux films (NCC/GN) autosupportés. Il faudrait faire de nouveaux essais pour le système hybride mais également sur le système (NCC/XG) qui devrait présenter de meilleurs résultats car la présence du xyloglucane les rend plus ductiles et donc plus manipulables. On pourrait alors réaliser d'autres types de mesures mécaniques sur de tels films comme des essais de traction ou de DMA. Il serait également intéressant de mesurer les propriétés barrière de ces films autosupportés.

Nous avons tenté durant cette thèse de réaliser des surfaces orientées en alignant les NCC par cisaillement. Nos premiers résultats étaient assez encourageants et montrent qu'il est possible en utilisant une technique simple et économique d'orienter les NCC sur de larges surfaces. Il faudrait continuer dans cette voie en optimisant la technique ce qui nous permettrait de créer des structures complexes où l'orientation des NCC de chaque couche serait choisi avec précision. On pourrait alors réaliser des structures où les couches adjacentes de NCC seraient orientées à 90° l'une de l'autre ou tourneraient d'un pas équivalent à celui d'une phase chirale nématique. Les propriétés mécaniques seraient probablement excellentes dans le premier cas et le second cas pourrait produire des couleurs d'interférences comme des structures naturelles tels que les fruits de la *pollia condensata* ou des ailes de papillon.

Voilà quelques pistes pour l'avenir, cependant l'imagination n'ayant pas de limite d'autres voies pourraient être explorées comme la possibilité de former des films à partir de phases cristal liquide des NCC et des plaquettes pour faire des structures originales.

Références bibliographiques

Abitbol, T., Kloser, E. and Gray, D. G. (2013). "Estimation of the surface sulfur content of cellulose nanocrystals prepared by sulfuric acid hydrolysis." *Cellulose* 20(2): 785-794.

Ali, S. I., Heuts, J. P. A., Hawket, B. S. and van Herk, A. M. (2009). "Polymer Encapsulated Gibbsite Nanoparticles: Efficient Preparation of Anisotropic Composite Latex Particles by RAFT-Based Starved Feed Emulsion Polymerization." *Langmuir* 25(18): 10523-10533.

Araki, J. and Kuga, S. (2001). "Effect of Trace Electrolyte on Liquid Crystal Type of Cellulose Microcrystals." *Langmuir* 17(15): 4493-4496.

Araki, J., Wada, M., Kuga, S. and Okano, T. (1999). "Influence of surface charge on viscosity behavior of cellulose microcrystal suspension." *Journal of Wood Science* 45(3): 258-261.

Araki, J., Wada, M., Kuga, S. and Okano, T. (2000). "Birefringent Glassy Phase of a Cellulose Microcrystal Suspension." *Langmuir* 16(6): 2413-2415.

Ariga, K., Ji, Q., McShane, M. J., Lvov, Y. M., Vinu, A. and Hill, J. P. (2012). "Inorganic Nanoarchitectonics for Biological Applications." *Chemistry of Materials* 24(5): 728-737.

Ariga, K., Lvov, Y., Ichinose, I. and Kunitake, T. (1999). "Ultrathin films of inorganic materials (SiO₂ nanoparticle, montmorillonite microplate, and molybdenum oxide) prepared by alternate layer-by-layer assembly with organic polyions." *Applied Clay Science* 15(1-2): 137-152.

Atalla, R. H. (1984). Polymorphism in native cellulose: recent developments. Structure, Function and Biosynthesis of Plant Cell Walls. W. M. B.-G. Dugger. Rockvill Md., American Society of Plant Physiologists.

Azzam, F., Moreau, C., Cousin, F., Menelle, A., Bizot, H. and Cathala, B. (2014). "Cellulose Nanofibril-Based Multilayered Thin Films: Effect of Ionic Strength on Porosity, Swelling, and Optical Properties." *Langmuir* 30(27): 8091-8100.

Bauer, W. D., Talmadge, K. W., Keegstra, K. and Albersheim, P. (1973). "The Structure of Plant Cell Walls: II. The Hemicellulose of the Walls of Suspension-cultured Sycamore Cells." *Plant Physiology* 51(1): 174-187.

Beck-Candanedo, S., Roman, M. and Gray, D. G. (2005). "Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions." *Biomacromolecules* 6(2): 1048-1054.

Belton, P. S., Tanner, S. F., Cartier, N. and Chanzy, H. (1989). "High-resolution solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of tunicin, an animal cellulose." *Macromolecules* 22(4): 1615-1617.

Boluk, Y., Lahiji, R., Zhao, L. and McDermott, M. T. (2011). "Suspension viscosities and shape parameter of cellulose nanocrystals (CNC)." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 377(1-3): 297-303.

Bondeson, D., Mathew, A. and Oksman, K. (2006). "Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis." *Cellulose* (Dordrecht, Neth.) 13(Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 171-180.

Bordel, D., Putaux, J.-L. and Heux, L. (2006). "Orientation of Native Cellulose in an Electric Field." *Langmuir* 22(11): 4899-4901.

Bras, J., Viet, D., Bruzzese, C. and Dufresne, A. (2011). "Correlation between stiffness of sheets prepared from cellulose whiskers and nanoparticles dimensions." *Carbohydrate Polymers* 84(1): 211-215.

Brito, B. L., Pereira, F., Putaux, J.-L. and Jean, B. (2012). "Preparation, morphology and structure of cellulose nanocrystals from bamboo fibers." *Cellulose* 19(5): 1527-1536.

Carpita, N. C. (2011). "Update on Mechanisms of Plant Cell Wall Biosynthesis: How Plants Make Cellulose and Other (1→4)- β -D-Glycans." *Plant Physiology* 155(1): 171-184.

Cerclier, C., Cousin, F., Bizot, H., Moreau, C. and Cathala, B. (2010). "Elaboration of Spin-Coated Cellulose-Xyloglucan Multilayered Thin Films." *Langmuir* 26: 17248-17255.

Cerclier, C., Guyomard-Lack, A., Moreau, C., Cousin, F., Beury, N., Bonnin, E., Jean, B. and Cathala, B. (2011). "Coloured Semi-reflective Thin Films for Biomass-hydrolyzing Enzyme Detection." *Advanced Materials* 23(33): 3791-3795.

Cerclier, C., Moreau, C., Guyomard-Lack, A., Bonnin, E., Bizot, H. and Cathala, B. (2011). "Semi reflective biopolymer layers for the detection of biomass hydrolytic enzymatic activities." *MRS Online Proc. Libr.* 1326.

Cerclier, C. V., Guyomard-Lack, A., Cousin, F., Jean, B., Bonnin, E., Cathala, B. and Moreau, C. (2013). "Xyloglucan-Cellulose Nanocrystal Multilayered Films: Effect of Film Architecture on Enzymatic Hydrolysis." *Biomacromolecules* 14(10): 3599-3609.

Chanzy, H. (1990). Aspects of cellulose structure. Cellulose Source and Exploitation. Industrial utilization, biotechnology and physico-chemical properties J. F. P. Kennedy, G.O; Williams, P.A. Chichester, Ellis Horwood: p3-12.

Cherhal, F., Cousin, F. and Capron, I. (2015). "Influence of Charge Density and Ionic Strength on the Aggregation Process of Cellulose Nanocrystals in Aqueous Suspension, as Revealed by Small-Angle Neutron Scattering." *Langmuir* 31(20): 5596-5602.

Codou, A., Guigo, N., Heux, L. and Sbirrazzuoli, N. (2015). "Partial periodate oxidation and thermal cross-linking for the processing of thermoset all-cellulose composites." *Composites Science and Technology* 117(0): 54-61.

Conner, A. H. (1995). Size exclusion chromatography of cellulose and cellulose derivatives. Handbook of size exclusion chromatography. C. Wu. New York, Marcel Dekker Inc. **69**: 331-352.

Cosgrove, D. J. (1997). "Assembly and enlargement of the primary cell wall in plants." *Annual Review of Cell and Developmental Biology* 13(1): 171-201.

Cousin F., M. A. "La réflectivité des neutrons."

Cranston, E. D., Eita, M., Johansson, E., Netrval, J., Salajkova, M., Arwin, H. and Wagberg, L. (2011). "Determination of Young's Modulus for Nanofibrillated Cellulose Multilayer Thin Films Using Buckling Mechanics." *Biomacromolecules* 12(Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 961-969.

Cranston, E. D. and Gray, D. G. (2006). "Formation of cellulose-based electrostatic layer-by-layer films in a magnetic field." *Science and Technology of Advanced Materials* 7: 319-321.

Cranston, E. D. and Gray, D. G. (2006). "Morphological and optical characterization of polyelectrolyte multilayers incorporating nanocrystalline cellulose." *Biomacromolecules* 7(Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 2522-2530.

Cranston, E. D. and Gray, D. G. (2008). "Birefringence in spin-coated films containing cellulose nanocrystals." *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering* 325(Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 44-51.

Cranston, E. D., Gray, D. G. and Rutland, M. W. (2010). "Direct Surface Force Measurements of Polyelectrolyte Multilayer Films Containing Nanocrystalline Cellulose." *Langmuir* 26(Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 17190-17197.

Dammak, A. (2014). Etude de la dégradation enzymatique de couches semi-flexibles à base de biopolymères, Université de Nantes.

Dammak, A., Moreau, C., Beury, N., Schwikal, K., Winter, H. T., Bonnin, E., Saake, B. and Cathala, B. (2013). "Elaboration of multilayered thin films based on cellulose nanocrystals and cationic xylans: application to xylanase activity detection." *Holzforschung* 67(5): 579-586.

Das, P., Schipmann, S., Malho, J.-M., Zhu, B., Klemradt, U. and Walther, A. (2013). "Facile Access to Large-Scale, Self-Assembled, Nacre-Inspired, High-Performance Materials with Tunable Nanoscale Periodicities." *ACS Applied Materials & Interfaces* 5(9): 3738-3747.

de Mesquita, J. P., Donnici, C. L. and Pereira, F. V. (2010). "Biobased Nanocomposites from Layer-by-Layer Assembly of Cellulose Nanowhiskers with Chitosan." *Biomacromolecules* 11(Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 473-480.

de Mesquita, J. P., Patricio, P. S., Donnici, C. L., Petri, D. F. S., de, O. L. C. A. and Pereira, F. V. (2011). "Hybrid layer-by-layer assembly based on animal and vegetable structural materials: multilayered films of collagen and cellulose nanowhiskers." *Soft Matter* 7(Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 4405-4413.

Decher, G. (1997). "Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites." *Science* 277(5330): 1232-1237.

Decher, G., Hong, J. D. and Schmitt, J. (1992). "Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces." *Thin Solid Films* 210-211, Part 2(0): 831-835.

Decher, G., MacLennan, J., Straus, M. and Sohling, U. (1991). "New amphiphilic terphenyl liquid crystals for the preparation of highly ordered ultrathin films." *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* 46(1): 313-319.

Decher, G. S., J. B. (2012). *Multilayer thin films : sequential assembly of nanocomposite materials*, second edition. Germany, Wiley-VCH Verlag Weinheim.

Dong, X., Revol, J.-F. and Gray, D. (1998). "Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose." *Cellulose* 5(1): 19-32.

Dong, X. M., Kimura, T., Revol, J.-F. and Gray, D. G. (1996). "Effects of Ionic Strength on the Isotropic-Chiral Nematic Phase Transition of Suspensions of Cellulose Crystallites." *Langmuir* 12(8): 2076-2082.

Dufresne, A. (2008). "Polysaccharide nano crystal reinforced nanocomposites." *Canadian Journal of Chemistry* 86(6): 484-494.

Earl, W. L. and VanderHart, D. L. (1981). "Observations by high-resolution carbon-13 nuclear magnetic resonance of cellulose I related to morphology and crystal structure." *Macromolecules* 14(3): 570-574.

Elazzouzi-Hafraoui, S. (2006). "Auto-organisation de whiskers de cellulose en suspension dans l'eau ou dans les solvants organiques apolaires." *Thèse Université de Grenoble*.

Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J.-L., Heux, L., Dubreuil, F. and Rochas, C. (2008). "The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose." *Biomacromolecules* 9(1): 57-65.

Faik, A., Chileshe, C., Sterling, J. and MacLachlan, G. (1997). "Xyloglucan galactosyl- and fucosyltransferase activities from pea epicotyl microsomes." *Plant Physiology* 114(1): 245-254.

Fakhrullin, R. F. and Lvov, Y. M. (2012). "'Face-Lifting' and 'Make-Up' for Microorganisms: Layer-by-Layer Polyelectrolyte Nanocoating." *ACS Nano* 6(6): 4557-4564.

Favier, V., Canova, G. R., Cavaillé, J. Y., Chanzy, H., Dufresne, A. and Gauthier, C. (1995). "Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers." *Polymers for Advanced Technologies* 6(5): 351-355.

Fink, H.-P., Philipp, B., Paul, D., Serimaa, R. and Paakkari, T. (1987). "The structure of amorphous cellulose as revealed by wide-angle X-ray scattering." *Polymer* 28(8): 1265-1270.

French, A. D. B., N.R.; Brown, R.M; Chanzy, Jr, H.; Gray, D; Hattori, K; Glasser, W. (2003). Cellulose. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. J. I. Kroschwitz. Hoboken, John Wiley and Sons Inc. 5: 473-507.

Giddings, T. H., Brower, D. L. and Staehelin, L. A. (1980). "Visualization of particle complexes in the plasma membrane of *Micrasterias denticulata* associated with the formation of cellulose fibrils in primary and secondary cell walls." *The Journal of Cell Biology* 84(2): 327-339.

Gidley, M. J., Lillford, P. J., Rowlands, D. W., Lang, P., Dentini, M., Crescenzi, V., Edwards, M., Fanutti, C. and Reid, J. S. G. (1991). "STRUCTURE AND SOLUTION PROPERTIES OF TAMARIND-SEED POLYSACCHARIDE." *Carbohydrate Research* 214(2): 299-314.

Grigoriev, H. and Chmielewski, A. G. (1998). "Capabilities of X-ray methods in studies of processes of permeation through dense membranes." *Journal of Membrane Science* 142(1): 87-95.

Guigo, N., Mazeau, K., Putaux, J.-L. and Heux, L. (2014). "Surface modification of cellulose microfibrils by periodate oxidation and subsequent reductive amination with benzylamine: a topochemical study." *Cellulose* 21(6): 4119-4133.

Habibi, Y., Lucia, L. A. and Rojas, O. J. (2010). "Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications." *Chemical Reviews* 110(6): 3479-3500.

Hamad, W. Y. and Hu, T. Q. (2010). "Structure–process–yield interrelations in nanocrystalline cellulose extraction." *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 88(3): 392-402.

Hambardzumyan, A., Molinari, M., Dumelie, N., Foulon, L., Habrant, A., Chabbert, B. and Aguié-Beghin, V. (2011). "Structure and optical properties of plant cell wall bio-inspired materials: Cellulose-lignin multilayer nanocomposites." *C. R. Biol.* 334(Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 839-850.

Hanus, J. and Mazeau, K. (2006). "The xyloglucan-cellulose assembly at the atomic scale." *Biopolymers* 82(1): 59-73.

Herman, P. H. (1949). In *Physics and Chemistry of cellulose fibers* (Elsevier).

Hirai, A., Inui, O., Horii, F. and Tsuji, M. (2009). "Phase Separation Behavior in Aqueous Suspensions of Bacterial Cellulose Nanocrystals Prepared by Sulfuric Acid Treatment." *Langmuir* 25(1): 497-502.

Holt, B. L., Stoyanov, S. D., Pelan, E. and Paunov, V. N. (2010). "Novel anisotropic materials from functionalised colloidal cellulose and cellulose derivatives." *Journal of Materials Chemistry* 20(45): 10058-10070.

Hon, D. N. S. (1994). "Cellulose: a random walk along its historical path." *Cellulose (London)* 1(1): 1-25.

Honjo, G. and Watanabe, M. (1958). "Examination of Cellulose Fibre by the Low-Temperature Specimen Method of Electron Diffraction and Electron Microscopy." *Nature* 181(4605): 326-328.

Hoogeveen, N. G., Stuart, M. A. C., Fleer, G. J. and Bohmer, M. R. (1996). "Formation and stability of multilayers of polyelectrolytes." *Langmuir* 12(15): 3675-3681.

Iler, R. K. (1966). "MULTILAYERS OF COLLOIDAL PARTICLES." *Journal of Colloid and Interface Science* 21(6): 569-&.

Itoh, T. and Brown, R. M., Jr. (1984). "The assembly of cellulose microfibrils in *Valonia macrophysa* Kütz." *Planta* 160(4): 372-381.

Jean, B. (2000). Un polymère thermosensible à l'interface eau-air : interaction avec les tensioactifs et stabilisation de films minces Paris 6.

Jean, B. (2014). Polymer-cellulose nanocrystals multilayer films *Handbook of Green Materials : Processing Technologies, Properties and Applications*. M. K. Oksman, A.P; Bismark,A; Rojas, O; Sain, M. Singapore, World Scientific Publishing Compagny: pp. 105 - 119.

Jean, B., Dubreuil, F., Heux, L. and Cousin, F. (2008). "Structural Details of Cellulose Nanocrystals/Polyelectrolytes Multilayers Probed by Neutron Reflectivity and AFM." *Langmuir* 24(Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 3452-3458.

Jean, B., Heux, L., Dubreuil, F., Chambat, G. and Cousin, F. (2009). "Non-Electrostatic Building of Biomimetic Cellulose-Xyloglucan Multilayers." *Langmuir* 25(Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 3920-3923.

Johal, M. S. and Chiarelli, P. A. (2007). "Polymer-surfactant complexation in polyelectrolyte multilayer assemblies." *Soft Matter* 3(1): 34-46.

Kan, K. H. M. and Cranston, E. D. (2013). "Mechanical Testing of Thin Film Nanocellulose Composites Using Buckling Mechanics. ." *TAPPI Journal* 12 (4), 9-17.

Keegstra, K., Talmadge, K. W., Bauer, W. D. and Albersheim, P. (1973). "The Structure of Plant Cell Walls: III. A Model of the Walls of Suspension-cultured Sycamore Cells Based on the Interconnections of the Macromolecular Components." *Plant Physiology* 51(1): 188-197.

Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U. and Wagenknecht, W. (1998). *Comprehensive Cellulose Chemistry, Volume 1: General Principles & Analytical Methods*. Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag.

Kochumalayil, J., Sehaqui, H., Zhou, Q. and Berglund, L. A. (2010). "Tamarind seed xyloglucan - a thermostable high-performance biopolymer from non-food feedstock." *Journal of Materials Chemistry* 20(21): 4321-4327.

Kochumalayil, J. J., Bergenstraahle-Wohlert, M., Utsel, S., Waagberg, L., Zhou, Q. and Berglund, L. A. (2013). "Bioinspired and Highly Oriented Clay Nanocomposites with a Xyloglucan Biopolymer Matrix: Extending the Range of Mechanical and Barrier Properties." *Biomacromolecules* 14(1): 84-91.

Kochumalayil, J. J., Morimune, S., Nishino, T., Ikkala, O., Walther, A. and Berglund, L. A. (2013). "Nacre-Mimetic Clay/Xyloglucan Bionanocomposites: A Chemical Modification Route for Hygromechanical Performance at High Humidity." *Biomacromolecules* 14(11): 3842-3849.

Kono, H., Yunoki, S., Shikano, T., Fujiwara, M., Erata, T. and Takai, M. (2002). "CP/MAS ¹³C NMR Study of Cellulose and Cellulose Derivatives. 1. Complete Assignment of the CP/MAS ¹³C NMR Spectrum of the Native Cellulose." *Journal of the American Chemical Society* 124(25): 7506-7511.

Kotov, N. A., Magonov, S. and Tropsha, E. (1998). "Layer-by-Layer Self-Assembly of Aluminosilicate-Polyelectrolyte Composites: Mechanism of Deposition, Crack Resistance, and Perspectives for Novel Membrane Materials." *Chemistry of Materials* 10(3): 886-895.

Larsson, P., Gimåker, M. and Wågberg, L. (2008). "The influence of periodate oxidation on the moisture sorptivity and dimensional stability of paper." *Cellulose* 15(6): 837-847.

Lin, T.-H., Huang, W.-H., Jun, I.-K. and Jiang, P. (2010). "Bioinspired assembly of surface-roughened nanoplatelets." *Journal of Colloid and Interface Science* 344(2): 272-278.

Lvov, Y., Ariga, K., Ichinose, I. and Kunitake, T. (1996). "Formation of Ultrathin Multilayer and Hydrated Gel from Montmorillonite and Linear Polycations." *Langmuir* 12(12): 3038-3044.

Marchessault, R. H., Morehead, F. F. and Walter, N. M. (1959). "Liquid Crystal Systems from Fibrillar Polysaccharides." *Nature* 184(4686): 632-633.

Martin, C. and Jean, B. (2014). "Nanocellulose/polymer multilayered thin films: tunable architectures towards tailored physical properties." *Nordic Pulp and Paper. Research Journal* 29(1): 19-30.

Mbaye, S. (2011). "Couplage hydrodynamique-biomasse dans les procédés de dépollution." Thèse Université de Grenoble.

McCann, M. C., Wells, B. and Roberts, K. (1990). "Direct visualization of cross-links in the primary plant cell wall." *Journal of Cell Science* 96(2): 323-334.

Meyer, K. H. e. M., L.L (1937). "Positions des atomes dans le nouveau modèle spacial de la cellulose." *Helvetica Chimica Acta* 20: 232-244.

Moreau, C., Beury, N., Delorme, N. and Cathala, B. (2012). "Tuning the Architecture of Cellulose Nanocrystal-Poly(allylamine hydrochloride) Multilayered Thin Films: Influence of Dipping Parameters." *Langmuir* 28(Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 10425-10436.

Mueller, S. C. M. B. J., R. (1980). "Evidence for an intramembrane component associated with a cellulose microfibril-synthesizing complex in higher plants." *Journal of Cell Biology* 84: 315-326.

Nelson, A. (2006). "Co-refinement of multiple-contrast neutron/X-ray reflectivity data using MOTOFIT." *Journal of applied crystallography*.

Nickerson, R. F. and Habrle, J. A. (1945). "Hydrolysis and Catalytic Oxidation of Cellulosic Materials." *Industrial & Engineering Chemistry* 37(11): 1115-1118.

Nishiyama, Y., Kim, U.-J., Kim, D.-Y., Katsumata, K. S., May, R. P. and Langan, P. (2003). "Periodic Disorder along Ramie Cellulose Microfibrils." *Biomacromolecules* 4(4): 1013-1017.

Nishiyama, Y., Langan, P. and Chanzy, H. (2002). "Crystal Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose I β from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction." *Journal of the American Chemical Society* 124(31): 9074-9082.

Nishiyama, Y., Sugiyama, J., Chanzy, H. and Langan, P. (2003). "Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose I α from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction." *Journal of the American Chemical Society* 125(47): 14300-14306.

Okano, T. K. S. W., M; Araki, J; Ikuina, J (1999). Fine cellulose and a method of manufacturing the same. N. O. M. Ltd. Japan. **JP11343301A**.

Olszewska, A. M., Kontturi, E., Laine, J. and Oesterberg, M. (2013). "All-cellulose multilayers: long nanofibrils assembled with short nanocrystals." *Cellulose (Dordrecht, Neth.)* 20(4): 1777-1789.

Onsager, L. (1949). "THE EFFECTS OF SHAPE ON THE INTERACTION OF COLLOIDAL PARTICLES." *Annals of the New York Academy of Sciences* 51(4): 627-659.

Pauthe, E. and Van Tassel, P. R. (2014). "Layer-by-layer films as biomaterials: bioactivity and mechanics." *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* 25(14-15): 1489-1501.

Payen, A. (1838). "Mémoire sur la composition du tissu propre des plantes et du ligneux." *Comptes Rendus Hebdomadaires de l'Académie des Sciences* 7: 1052-1056.

Peng, B. L., Dhar, N., Liu, H. L. and Tam, K. C. (2011). "Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives : a nanotechnology perspective " *Canadian Journal of Chemical Engineering* 89(5): 1191-1206.

Philippe, A. M., Baravian, C., Bezuglyy, V., Angilella, J. R., Meneau, F., Bihannic, I. and Michot, L. J. (2013). "Rheological Study of Two-Dimensional Very Anisometric Colloidal Particle Suspensions: From Shear-Induced Orientation to Viscous Dissipation." *Langmuir* 29(17): 5315-5324.

Philipse, A. P., Nechifor, A.-M. and Patmamanoharan, C. (1994). "Isotropic and Birefringent Dispersions of Surface Modified Silica Rods with a Boehmite-Needle Core." *Langmuir* 10(12): 4451-4458.

Podsiadlo, P., Choi, S.-Y., Shim, B., Lee, J., Cuddihy, M. and Kotov, N. A. (2005). "Molecularly Engineered Nanocomposites: Layer-by-Layer Assembly of Cellulose Nanocrystals." *Biomacromolecules* 6(Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 2914-2918.

Podsiadlo, P., Shim, B. S. and Kotov, N. A. (2009). "Polymer/clay and polymer/carbon nanotube hybrid organic-inorganic multilayered composites made by sequential layering of nanometer scale films." *Coordination Chemistry Reviews*. 253(Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 2835-2851.

Podsiadlo, P., Sui, L., Elkasabi, Y., Burgardt, P., Lee, J., Miryala, A., Kusumaatmaja, W., Carman, M. R., Shtein, M., Kieffer, J., Lahann, J. and Kotov, N. A. (2007). "Layer-by-Layer Assembled Films of Cellulose Nanowires with Antireflective Properties." *Langmuir* 23(Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 7901-7906.

Preston, R. D. and Cronshaw, J. (1958). "Constitution of the Fibrillar and Non-Fibrillar Components of the Walls of *Valonia Ventricosa*." *Nature* 181(4604): 248-250.

Priolo, M. A., Holder, K. M., Greenlee, S. M. and Grunlan, J. C. (2012). "Transparency, Gas Barrier, and Moisture Resistance of Large-Aspect-Ratio Vermiculite Nanobrick Wall Thin Films." *ACS Applied. Materials & Interfaces* 4(Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 5529-5533.

Rånby, B. G. (1949). "Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles." *Acta Chemica Scandinavica* 3: 649.

- Rånby, B. G. (1951). "Fibrous macromolecular systems. Cellulose and muscle. The colloidal properties of cellulose micelles." *Discussions of the Faraday Society* 11(0): 158-164.
- Rånby, B. G. and Ribi, E. (1950). "Über den Feinbau der Zellulose." *Experientia* 6(1): 12-14.
- Revol, J. F., Bradford, H., Giasson, J., Marchessault, R. H. and Gray, D. G. (1992). "HELICOIDAL SELF-ORDERING OF CELLULOSE MICROFIBRILS IN AQUEOUS SUSPENSION." *International Journal of Biological Macromolecules* 14(3): 170-172.
- Sadeghifar, H., Filpponen, I., Clarke, S., Brougham, D. and Argyropoulos, D. (2011). "Production of cellulose nanocrystals using hydrobromic acid and click reactions on their surface." *Journal of Materials Science* 46(22): 7344-7355.
- Sakurada, I. N., Y; Ito, T (1962). "Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers." *Journal of Polymer Science* 57: 651-660.
- Sarko, A. and Muggli, R. (1974). "Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides. III. *Valonia* Cellulose and Cellulose II." *Macromolecules* 7(4): 486-494.
- Stafford, C. M., Guo, S., Harrison, C. and Chiang, M. Y. M. (2005). "Combinatorial and high-throughput measurements of the modulus of thin polymer films." *Review of Scientific Instruments* 76(Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 062207/062201-062207/062205.
- Stafford, C. M., Harrison, C., Beers, K. L., Karim, A., Amis, E. J., VanLandingham, M. R., Kim, H.-C., Volksen, W., Miller, R. D. and Simonyi, E. E. (2004). "A buckling-based metrology for measuring the elastic moduli of polymeric thin films." *Natura Materials* 3(Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 545-550.
- Sturcova, A. D., G.R, Eichhorn, S.J. (2005). "Elastic Modulus and Stress-Transfer Properties of Tunicate Cellulose Whiskers." *Biomacromolecules* 6: 1055-1061.
- Such, G. K., Johnston, A. P. R. and Caruso, F. (2011). "Engineered hydrogen-bonded polymer multilayers: from assembly to biomedical applications." *Chemical Society Reviews* 40(1): 19-29.
- Sugiyama, J., Vuong, R. and Chanzy, H. (1991). "Electron diffraction study on the two crystalline phases occurring in native cellulose from an algal cell wall." *Macromolecules* 24(14): 4168-4175.
- Sui, L., Huang, L., Podsiadlo, P., Kotov, N. A. and Kieffer, J. (2010). "Brillouin Light Scattering Investigation of the Mechanical Properties of Layer-by-Layer Assembled Cellulose Nanocrystal Films." *Macromolecules* 43: 9541-9548.
- Takayanagi, M., Uemura, S. and Minami, S. (1964). "Application of equivalent model method to dynamic rheo-optical properties of crystalline polymer." *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* 5(1): 113-122.

Talmadge, K. W., Keegstra, K., Bauer, W. D. and Albersheim, P. (1973). "The Structure of Plant Cell Walls: I. The Macromolecular Components of the Walls of Suspension-cultured Sycamore Cells with a Detailed Analysis of the Pectic Polysaccharides." *Plant Physiology* 51(1): 158-173.

Tang, Z., Kotov, N. A., Magonov, S. and Ozturk, B. (2003). "Nanostructured artificial nacre." *Nature Materials* 2(6): 413-418.

van Bruggen, M. P. B., Donker, M., Lekkerkerker, H. N. W. and Hughes, T. L. (1999). "Anomalous stability of aqueous boehmite dispersions induced by hydrolyzed aluminium poly-cations." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 150(1-3): 115-128.

van der Beek, D. and Lekkerkerker, H. N. W. (2004). "Liquid Crystal Phases of Charged Colloidal Platelets." *Langmuir* 20(20): 8582-8586.

van der Kooij, F. M., Kassapidou, K. and Lekkerkerker, H. N. W. (2000). "Liquid crystal phase transitions in suspensions of polydisperse plate-like particles." *Nature* 406(6798): 868-871.

van der Kooij, F. M. and Lekkerkerker, H. N. W. (1998). "Formation of Nematic Liquid Crystals in Suspensions of Hard Colloidal Platelets." *The Journal of Physical Chemistry B* 102(40): 7829-7832.

VanderHart, D. L. and Atalla, R. H. (1984). "Studies of microstructure in native celluloses using solid-state carbon-13 NMR." *Macromolecules* 17(8): 1465-1472.

Vincken, J. P., Dekeizer, A., Beldman, G. and Voragen, A. G. J. (1995). "FRACTIONATION OF XYLOGLUCAN FRAGMENTS AND THEIR INTERACTION WITH CELLULOSE." *Plant Physiology* 108(4): 1579-1585.

Volodkin, D., Skirtach, A. and Möhwald, H. (2010). "LbL Films as Reservoirs for Bioactive Molecules." *Advances in Polymer Science* 240: 135-161.

Vozer, S., Poh, Y.-C., Serbowicz, T., Bachner, M., Podsiadlo, P., Qin, M., Verploegen, E., Kotov, N. and Hart, A. J. (2009). "Automated spin-assisted layer-by-layer assembly of nanocomposites." *Review of Scientific Instruments* 80(Copyright (C) 2012 U.S. National Library of Medicine.): 023903.

Wang, J., Cheng, Q., Lin, L. and Jiang, L. (2014). "Synergistic Toughening of Bioinspired Poly(vinyl alcohol)-Clay-Nanofibrillar Cellulose Artificial Nacre." *ACS Nano* 8(3): 2739-2745.

Wierenga, A. M., Lenstra, T. A. J. and Philipse, A. P. (1998). "Aqueous dispersions of colloidal gibbsite platelets: synthesis, characterisation and intrinsic viscosity measurements." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 134(3): 359-371.

Wijnhoven, J. E. G. J., van't Zand, D. D., van der Beek, D. and Lekkerkerker, H. N. W. (2005). "Sedimentation and Phase Transitions of Colloidal Gibbsite Platelets." *Langmuir* 21(23): 10422-10427.

Willstätter, R. Z., L. (1913). "Zur Kenntnis der Hydrolyse von Cellulose. I." *Berichte der deutschen Chemische Gesellschaft* 46(2): 2401-2412.

Wu, C.-N., Saito, T., Yang, Q., Fukuzumi, H. and Isogai, A. (2014). "Increase in the Water Contact Angle of Composite Film Surfaces Caused by the Assembly of Hydrophilic Nanocellulose Fibrils and Nanoclay Platelets." *ACS Applied Materials & Interfaces* 6(15): 12707-12712.

Y. H. Feng, J. C. L., Q. Lin, S. J. Pang, M. Y. Zhang, X. B. Wang, Z. X. Wu, Z. L. Sun (2007). "Determination Methods of Dialdehyde Celluloses from Bacterial Cellulose." *Key Engineering Materials*.

Yang, Q., Wu, C.-N., Saito, T. and Isogai, A. (2014). "Cellulose–clay layered nanocomposite films fabricated from aqueous cellulose/LiOH/urea solution." *Carbohydrate Polymers* 100(0): 179-184.

Annexes

Parameters of the fit for sample (GN/h-NCC 0mMNaCl) with intermediate drying step

(GN/h-NCC 0mMNaCl)₂ with intermediate drying step

		Thickness (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Roughness (nm)
Layer 1	Si		2.1	0.2
Layer 2	SiO ₂	0.8	3.4	0.2
Layer 3	PE	5.4	1	2
Layer 4	GN	4.2	1.6	2
Layer 5	(NCC/GN) _m	16.7	1.3	8

Valeur du $\chi^2 = 11$

(GN/h-NCC 0mMNaCl)₃ with intermediate drying step

		Thickness (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Roughness (nm)
Layer 1	Si		2.1	0.1
Layer 2	SiO ₂	0.9	3.4	0.1
Layer 3	PE	6	1.1	1.5
Layer 4	GN	4.4	1.4	1.3
Layer 5	(NCC/GN) _m	35.2	1.3	8.4

Valeur du $\chi^2 = 8$

(GN/h-NCC 0mMNaCl)₄ with intermediate drying step

		Thickness (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Roughness (nm)
Layer 1	Si		2	0.3
Layer 2	SiO ₂	0.8	3.4	0.1
Layer 3	PE	7.8	1.1	3
Layer 4	GN	2.4	1.7	1
Layer 5	(NCC/GN) _m	63.7	1.3	9.5

Valeur du $\chi^2 = 4$

(GN/h-NCC 0mMNaCl)₇ with intermediate drying step

		Thickness (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Roughness (nm)
Layer 1	Si		2	0.1
Layer 2	SiO ₂	0.9	3.4	0.2
Layer 3	PE	4.1	1	2.5
Layer 4	GN	2.5	1.6	1.4
Layer 5	(NCC/GN) _m	192.3	1.3	10.9

Valeur du $\chi^2 = 10$

Number of bilayers	Nanoparticles volume fraction (%)
2	70
3	70
4	70
7	70

Parameters of the fit for sample (GN/h-NCC 0mMNaCl) without intermediate drying step

(GN/h-NCC 0mMNaCl)₂

		Thickness (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Roughness (nm)
Layer 1	Si		2.1	0.1
Layer 2	SiO ₂	0.6	3.5	0.1
Layer 3	PE	5.8	1.1	2
Layer 4	(GN/NCC) _m	24.4	1.6	8.8

Valeur du $\chi^2 = 6$

GN/h-NCC 0mMNaCl)₄

		Thickness (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Roughness (nm)
Layer 1	Si		2	0.1
Layer 2	SiO ₂	0.4	3.5	0.2
Layer 3	PE	5.5	1	5
Layer 4	(GN/NCC) _m	105	1.5	12

Valeur du $\chi^2 = 30$

GN/h-NCC 0mMNaCl)₇

		Thickness (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Roughness (nm)
Layer 1	Si		2.1	0.1
Layer 2	SiO ₂	0.9	3.4	0.2
Layer 3	PE	4.6	1.1	0.6
Layer 4	(GN/NCC) _m	496.9	1.3	15.9

Valeur du $\chi^2 = 20$

Number of bilayers	Nanoparticles volume fraction (%)
2	86
4	81
7	70

Parameters of the fit for sample (GN/h-NCC 10mMNaCl) with intermediate drying step

GN/h-NCC 10mMNaCl)₂ with intermediate drying step

		Thickness (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Roughness (nm)
Layer 1	Si		2	0.1
Layer 2	SiO ₂	0.5	3.4	0.2
Layer 3	PE	5.2	1.1	0.6
Layer 4	(GN/NCC) _m	27.5	1.5	7

Valeur du $\chi^2 = 2.3$

GN/h-NCC 10mMNaCl)₃ with intermediate drying step

		Thickness (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Roughness (nm)
Layer 1	Si		2	0.1
Layer 2	SiO ₂	0.4	3.4	0.1
Layer 3	PE	4.8	0.9	1.4
Layer 4	(GN/NCC) _m	44.1	1.5	8.7

Valeur du $\chi^2 = 10$

GN/h-NCC 10mMNaCl)₄ with intermediate drying step

		Thickness (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Roughness (nm)
Layer 1	Si		2	0.3
Layer 2	SiO ₂	0.3	3.5	0.2
Layer 3	PE	5.5	1.1	1.0
Layer 4	(GN/NCC) _m	56.8	1.5	8.9

Valeur du $\chi^2 = 1.58$

GN/h-NCC 10mMNaCl)₇ with intermediate drying step

		Thickness (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Roughness (nm)
Layer 1	Si		2.1	0.2
Layer 2	SiO ₂	0.1	3.4	0.2
Layer 3	PE	5.5	1	1.5
Layer 4	(GN/NCC) _m	104.6	1.5	9.2

Valeur du $\chi^2 = 2$

Number of bilayers	Nanoparticles volume fraction (%)
2	81

3	81
4	81
7	81

Parameters of the fit for sample (GN/h-NCC 10mMNaCl) without intermediate drying step

GN/h-NCC 10mMNaCl)₂

		Thickness (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Roughness (nm)
Layer 1	Si		2.1	0.1
Layer 2	SiO ₂	0.2	3.4	0.1
Layer 3	PE	3.8	0.9	2.3
Layer 4	(GN/NCC) _m	35.1	1.65	8.5

Valeur du $\chi^2 = 0.1$

GN/h-NCC 10mMNaCl)₄

		Thickness (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Roughness (nm)
Layer 1	Si		2	0.3
Layer 2	SiO ₂	0.7	3.4	0.3
Layer 3	PE	4.9	1	2.5
Layer 4	(GN/NCC) _m	87.2	1.55	10.6

Valeur du $\chi^2 = 1.6$

GN/h-NCC 10mMNaCl)₇

		Thickness (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Roughness (nm)
Layer 1	Si		2	0.2
Layer 2	SiO ₂	1.6	3.4	0.1
Layer 3	PE	4.7	1	1.4
Layer 4	(GN/NCC) _m	164.7	1.55	12.5

Valeur du $\chi^2 = 2.8$

Number of bilayers	Nanoparticles volume fraction (%)
2	89
4	84
7	84

Parameters of the fit for sample (GN/h-NCC 10mMNaCl)₄ with intermediate drying step measured in D2O or H2O

(GN/h-NCC 10mMNaCl)₄

		Thickness (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Hydration (%)	Roughness (nm)
Layer 1	Si		2.1	0	0.6
Layer 2	SiO ₂	2.4	3.4	33	0.5
Layer 3	PE	8.9	1.1	26	4.3
Layer 4	GN	7	1.8	54	2.7
Layer 5	(GN/NCC) _m	19.1	1.9	89	2.6
Layer 6	(GN/NCC) _m	54.3	1.9	96	2

Valeur du $\chi^2 = 14.8$

Parameters of the fit for sample (GN/h-NCC 10mMNaCl)₇ with intermediate drying step measured in D2O or H2O

(GN/h-NCC 10mMNaCl)₇

		Thickness (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Hydration (%)	Roughness (nm)
Layer 1	Si		2.1	0	0.8
Layer 2	SiO ₂	2.8	3.4	34	1.7
Layer 3	PE	4	1.1	25	2.5
Layer 4	GN	4.4	1.8	42	0.5
Layer 5	(GN/NCC) _m	6	1.9	30	5
Layer 6	(GN/NCC) _m	156.6	1.9	79	8.1
Layer 7	(GN/NCC) _m	55.6	1.9	97	8.8

Valeur du $\chi^2 = 16.1$

Parameters of the fit for sample (GN/h-NCC 10mMNaCl)₄ without intermediate drying step measured in D2O or H2O

(GN/h-NCC 10mMNaCl)₄

		Thickness (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Hydration (%)	Roughness (nm)
Layer 1	Si		2.1	0	0.3
Layer 2	SiO ₂	0.5	3.4	60	0.3
Layer 3	PE	5.9	1.1	10	0.3
Layer 4	(GN/NCC) _m	7.2	1.9	48	2
Layer 5	(GN/NCC) _m	13	1.9	70	7
Layer 6	(GN/NCC) _m	132.1	1.9	88	15.2

Valeur du $\chi^2 = 5.7$

Parameters of the fit for sample (GN/h-NCC 10mMNaCl)7 without intermediate drying step mesured in D2O or H2O

(GN/h-NCC 10mMNaCl)₇

		Thickness (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Hydration (%)	Roughness (nm)
Layer 1	Si		2.1	0	0.5
Layer 2	SiO ₂	2.5	3.4	21	0.6
Layer 3	PE	12.5	1.1	14	4.8
Layer 4	(GN/NCC) _m	15	1.9	74	7
Layer 5	(GN/NCC) _m	19.6	1.9	85	18
Layer 6	(GN/NCC) _m	162.3	1.9	93	14.4

Valeur du $\chi^2 = 8.1$

Parameters of the fit for sample (GN/h-NCC 10mMNaCl)2 never dried mesured in D2O or H2O

(GN/h-NCC 10mMNaCl)₂

		Thickness (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Hydration (%)	Roughness (nm)
Layer 1	Si		2.1	0	0.8
Layer 2	SiO ₂	3.3	3.4	18	0.8
Layer 3	PE	12.2	1.1	8	6
Layer 4	(GN/NCC) _m	15	1.9	78	6.1
Layer 5	(GN/NCC) _m	220.3	1.9	91	19.8

Valeur du $\chi^2 = 10.1$

Parameters of the fit for sample (GN/h-NCC 10mMNaCl)4 never dried mesured in D2O or H2O

(GN/h-NCC 10mMNaCl)₄

		Thickness (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Hydration (%)	Roughness (nm)
Layer 1	Si		2.1	0	0.3
Layer 2	SiO ₂	3.1	3.4	23	0.3
Layer 3	PE	13	1.1	8	7
Layer 4	(GN/NCC) _m	14.9	1.9	78	4.6
Layer 5	(GN/NCC) _m	345.9	1.9	87	33

Valeur du $\chi^2 = 7,5$

(NCC/XG/NCC/GN)_{0,5,I}

		Epaisseur (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Rugosité (nm)
Couche 1	Si		2,1	0,4
Couche 2	SiO ₂	0,5	3,4	0,2
Couche 3	PE	3	1,1	1,1
Couche 4	NCC	17,4	1,5	8,8
Couche 5	XG	3,9	0,5	4

Valeur du $\chi^2 = 1,5$

(NCC/XG/NCC/GN)_{1,I}

		Epaisseur (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Rugosité (nm)
Couche 1	Si		2	0,4
Couche 2	SiO ₂	0,6	3,5	0,3
Couche 3	PE	3,4	1	1,1
Couche 4	NCC	11,9	1,44	5,9
Couche 5	XG	2,4	1,01	1,2
Couche 6	NCC	13,7	1,11	3,2
Couche 7	GN	6,6	0,5	2,3

Valeur du $\chi^2 = 1,6$

(NCC/XG/NCC/GN)_{1,5,I}

		Epaisseur (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Rugosité (nm)
Couche 1	Si		2	0,5
Couche 2	SiO ₂	0,9	3,5	0,4
Couche 3	PE	2	1,1	1,6
Couche 4	NCC/XG/NCC/GN	43,6	1,5	7

Valeur du $\chi^2 = 1,7$

(NCC/XG/NCC/GN)_{2,I}

		Epaisseur (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Rugosité (nm)
Couche 1	Si		2	0,3

Couche 2	SiO ₂	0,7	3,4	0,3
Couche 3	PE	3	1,1	2
Couche 4	NCC/XG/NCC/GN	54,3	1,5	7,4

Valeur du $\chi^2 = 1,9$

(NCC/XG/NCC/GN)_{2,5,I}

		Epaisseur (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Rugosité (nm)
Couche 1	Si		2,1	0,3
Couche 2	SiO ₂	0,8	3,5	0,3
Couche 3	PE	3,4	0,9	1,2
Couche 4	NCC/XG/NCC/GN	60,2	1,4	7,6

Valeur du $\chi^2 = 6,7$

(NCC/XG/NCC/GN)_{3,I}

		Epaisseur (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Rugosité (nm)
Couche 1	Si		2,1	0,1
Couche 2	SiO ₂	0,8	3,4	0,2
Couche 3	PE	3,1	1,1	2
Couche 4	NCC/XG/NCC/GN	70,1	1,28	7

Valeur du $\chi^2 = 7$

Paramètres des fits de l'échantillon (NCC/XG)_{5,I} mesuré à 22 % d'humidité (D₂O)

(NCC/XG)_{5,I}

		Epaisseur (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Rugosité (nm)	Fraction volumique (%)
Couche 1	Si		2,07	0,8	
Couche 2	SiO ₂	0,3	3,47	0,3	100
Couche 3	PE	3	1,1	2	72%
Couche 4	(NCC/XG)	26,5	1,9	6,8	89%

Paramètres des fits de l'échantillon (NCC/XG)_{5,I} mesuré à 55 % d'humidité (D₂O & H₂O)

(NCC/XG)_{5,I}

		Epaisseur (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Rugosité (nm)	Fraction volumique (%)
--	--	----------------	--	---------------	------------------------

Couche 1	Si		2,07	0,8	100
Couche 2	SiO ₂	0,62	3,47	1	100
Couche 3	PE	1	1,1	0,3	77
Couche 4	(NCC/XG)	28,1	1,9	6,2	93

Valeur du $\chi^2 = 14.8$

Paramètres des fits de l'échantillon (NCC/XG)_{5,I} mesuré à 75 % d'humidité (D₂O & H₂O)
(NCC/XG)_{5,I}

		Epaisseur (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Rugosité (nm)	Fraction volumique (%)
Couche 1	Si		2,07	0,4	100
Couche 2	SiO ₂	0,5	3,47	1	100
Couche 3	PE	3	1,1	0,9	72
Couche 4	(NCC/XG)	32,5	1,9	10,1	63

Valeur du $\chi^2 = 14.8$

Paramètres des fits de l'échantillon (NCC/XG)_{5,I} mesuré à 98 % d'humidité (D₂O & H₂O)
(NCC/XG)_{5,I}

		Epaisseur (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Rugosité (nm)	Fraction volumique (%)
Couche 1	Si		2,07	0,3	100
Couche 2	SiO ₂	1	3,47	1	100
Couche 3	PE	2,7	1,1	1,7	60
Couche 4	(NCC/XG)	36,5	1,9	12	46

Valeur du $\chi^2 = 14.8$

Paramètres des fits de l'échantillon (NCC/OXG)_{5,I} mesuré à 22 % d'humidité (D₂O)

(NCC/OXG)_{5,I}

		Epaisseur (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Rugosité (nm)	Fraction volumique (%)
Couche 1	Si		2,07	0,3	100
Couche 2	SiO ₂	0,6	3,47	0,3	100
Couche 3	PE	1	1,1	1,4	79
Couche 4	(NCC/XG)	22,9	1,9	8,4	81

Valeur du $\chi^2 = 14.8$

Paramètres des fits de l'échantillon (NCC/OXG)_{5,1} mesuré à 55 % d'humidité (D₂O)(NCC/OXG)_{5,1}

		Epaisseur (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Rugosité (nm)	Fraction volumique (%)
Couche 1	Si		2,07	0,3	100
Couche 2	SiO ₂	0,3	3,47	1	100
Couche 3	PE	3	1,1	2	90
Couche 4	(NCC/XG)	27	1,9	9,9	87

Valeur du $\chi^2 = 14.8$ **Paramètres des fits de l'échantillon (NCC/OXG)_{5,1} mesuré à 75 % d'humidité (D₂O)**(NCC/OXG)_{5,1}

		Epaisseur (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Rugosité (nm)	Fraction volumique (%)
Couche 1	Si		2,07	0,8	100
Couche 2	SiO ₂	0,8	3,47	0,4	100
Couche 3	PE	3	1,1	1,7	68
Couche 4	(NCC/XG)	27	1,9	9,1	69

Valeur du $\chi^2 = 14.8$ **Paramètres des fits de l'échantillon (NCC/OXG)_{5,1} mesuré à 98 % d'humidité (D₂O)**(NCC/OXG)_{5,1}

		Epaisseur (nm)	SLD (X 10 ⁻⁶ Å ⁻²)	Rugosité (nm)	Fraction volumique (%)
Couche 1	Si		2,07	0,8	100
Couche 2	SiO ₂	0,7	3,47	0,3	100
Couche 3	PE	3	1,1	2	81
Couche 4	(NCC/XG)	27,8	1,9	7,9	63

Valeur du $\chi^2 = 14.8$